

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C08G 18/42, 63/06, 63/91, 63/85, 63/78</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/55527</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 10. Dezember 1998 (10.12.98)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/DE98/01539 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 6. Juni 1998 (06.06.98)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 23 895.5      6. Juni 1997 (06.06.97)      DE  <b>(71)(72) Anmelder und Erfinder:</b> LEE, Yoon, Jick [KR/DE]; Nelly-Sachs-Strasse 38, D-89134 Blaustein (DE). SELIGER, Hartmut [DE/DE]; Hasenweg 1, D-89275 Elchingen-Thalfingen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> HAPP, Erwin [DE/DE]; Paul-Lincke-Strasse 38, D-89231 Neu-Ulm (DE).  <b>(74) Anwalt:</b> WEBER, Gerhard; Kornhausgasse 9, D-89073 Ulm (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, CA, IL, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>	
<b>(54) Title:</b> BIODEGRADABLE POLYESTER URETHANES, METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF  <b>(54) Bezeichnung:</b> BIOABBAUBARE POLYESTERURETHANE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG SOWIE IHRE VER- WENDUNG  <b>(57) Abstract</b>  The invention relates to biodegradable linear polyester urethanes and to biodegradable cross-linked polyester urethanes obtained from linear polyester urethanes by virtue of the fact that they are cross-linked by diisocyanate bridges. By varying the degree of crosslinking, the physical, chemical and biological properties of the inventive cross-linked polyester urethane can be adjusted and the biodegradability thereof can also be varied considering that biological degradability occurs more slowly as the degree of crosslinking increases. The invention also relates to a method for producing the inventive polyester urethanes and to the use thereof as films, rubber bodies, containers, packaging materials and in galenical preparations, as adhesives, adhesive strips and the like. The invention also relates to polymer blends containing the inventive polyurethanes.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Die vorliegende Erfindung betrifft bioabbaubare lineare Polyesterurethane sowie bioabbaubare quervernetzte Polyesterurethane, die aus den linearen Polyesterurethanen dadurch hervorgehen, daß sie durch Diisocyanat-Brücken quervernetzt sind. Durch Variation des Vernetzungsgrades können die physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften im erfindungsgemäßen quervernetzten Polyesterurethan gezielt eingestellt werden, insbesondere kann dessen Bioabbaubarkeitsrate variiert werden, da mit steigendem Vernetzungsgrad der biologische Abbau langsamer erfolgt. Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyesterurethane sowie deren Verwendung als Folien, Gummiformkörper, Behälter, Verpackungsmaterialien, in der Galenik, als Klebstoffe, Klebebänder und dergleichen. Die Erfindung betrifft auch Polymer-Blends, die die erfindungsgemäßen Polyesterurethane enthalten.		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Bioabbaubare Polyesterurethane, Verfahren zu ihrer  
Herstellung sowie ihre Verwendung

5

Obwohl Kunststoffe erst seit etwa 1930 in großem Umfang hergestellt werden, sind sie heute für das moderne Leben unentbehrlich geworden. Mit der rasant expandierenden Produktion und dem zunehmenden Verbrauch von Kunststoffmaterialien ergeben sich zunehmend Probleme. Insbesondere steht hierbei die Umweltbelastung aufgrund von Plastikmüll im Vordergrund. Aus bekannten Statistiken kann man entnehmen, daß der Anteil an Plastikmüll erschreckend hoch ist: Vom städtischen Abfall gehen ca. 18% des Volumens zu Lasten von Kunststoffmaterialien, wobei etwa die Hälfte hiervon auf Verpackungsmüll entfällt. Nach wie vor ist die Entsorgung von Kunststoffmaterialien dabei äußerst problematisch, da beispielsweise bei der Verbrennung derartiger Materialien hochgiftige Dioxine entstehen können. Etwa 96% des gesamten Kunststoffmülls in den USA landet dabei auf Mülldeponien, 3% werden verbrannt und nur etwa 1% hiervon wird recycelt.

25

Die Suche nach einem gleichrangigen Ersatzstoff wird immer dringender, da der Kunststoffbedarf ständig wächst. Es gibt daher einen außerordentlich hohen Bedarf an biologisch abbaubaren Materialien, die gleichzeitig die Vorzüge von Kunststoffen besitzen, aber trotzdem biologisch abbaubar sind.

30

In den letzten Jahren wurde zunehmend versucht, diesen Bedürfnissen gerecht zu werden, aber es hat sich gezeigt, daß eine Verwirklichung mit großen Schwierigkeiten verbunden ist, da die geforderten Eigenschaften sich zumeist gegenseitig ausschließen.

35

Eine Lösungsmöglichkeit beschreibt die EP 0 696 605 A1, die ein bioabbaubares Multiblockpolymer, hergestellt durch li-

neare Polykondensation von zwei  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolyestern/-  
ethern mit Diisocyanat, Disäurehalogenid oder Phosgen, be-  
trifft. Die  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolyester werden durch Transesteri-  
fizierung von Poly-(R)-(3)-hydroxybuttersäure in Form von  
5 Biopol® gewonnen, werden also mittels Umesterungskatalysa-  
tor/en unter Abbau der Esterbindungen abgebaut. Biopol® ist  
im Handel erhältlich und wird als bakterielles Produkt er-  
halten. Andere  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolyester werden durch ringöff-  
nende Polymerisation von cyclischen Estern oder Lactonen,  
10 bspw.  $\epsilon$ -Caprolacton mit aliphatischen Diolen, hergestellt.

Die Mikrostruktur der hergestellten Makrodiole ergibt sich  
hier je nach Monomerenverteilung, wobei ausschließlich ste-  
reospezifische Strukturen hergestellt werden.

15 Es wird bei der Herstellung des Makrodiols ohne als auch mit  
Katalysator gearbeitet, wobei  $\text{SnO}(\text{Bu})_2$  oder Dibutylzinndi-  
laurat bei Temperaturen von 100 bis 160°C eingesetzt wird.

20 Es werden dabei auch Polyurethane durch Umsetzung der Makro-  
diole mit Diisocyanat wie beispielsweise 1,6-Hexamethylendi-  
isocyanat hergestellt, wobei die Blockpolymere aus Makrodiol  
und Diisocyanat - anders als in der Erfindung - immer Vale-  
ratsegmente im Endprodukt besitzen.

25 Die biokompatiblen bzw. biodegradablen Polymere finden in  
der EP 0 696 605 A1 als medizinische Implantate Verwendung;  
daher wurden hohe technische Anforderungen an das Material  
gestellt.

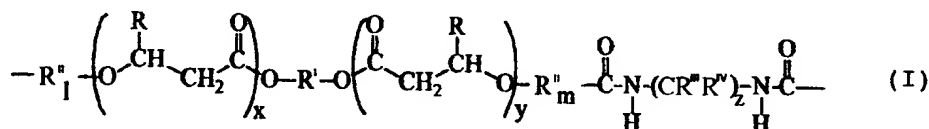
30 Nachteilig ist hier insbesondere, daß sowohl die Ausgangs-  
als auch die Endprodukte stereospezifisch sind, d.h. nur be-  
stimmte Konfigurationen (z.B. besitzt das bakterielle Pro-  
dukt nur die R-Konfiguration) vorliegen. Des weiteren sind  
35 bakterielle Polymere in der Regel aufgrund ihrer sehr regel-  
mäßigen Kristallstruktur sehr spröde, und sind damit leicht

zerbrechlich. Die polymeren Produkte der EP 0 696 605 A1 sind zwar etwas weicher, zeigen aber teilweise immer noch sprödes Verhalten. Die bakteriellen Ausgangsprodukte sind zudem relativ teuer. Darüberhinaus zeigen diese Blockpolymere unterschiedliche Verfärbungen, d.h. sie sind, wie ihre bakteriellen Ausgangsprodukte, in der Regel milchfarbig, was ihnen optisch ein unansehnliches Erscheinungsbild verleihen kann. Durch diese Nachteile werden die Einsatzgebiete bei der EP 0 696 605 A1 zumindest beschränkt.

In der DE 195 08 627 A1 wird versucht, diese Nachteile des bakteriell gewonnenen PHA-Materials zu vermeiden durch die Synthese von Polyesterurethanen, aufgebaut aus Diisocyanat und Makrodiolen, die ihrerseits aus Alkylenoxiden und Kohlenmonoxid dargestellt worden sind. Dieses Verfahren hat insbesondere den Nachteil, daß mit giftigen und brennbaren Gasen unter hohem Druck gearbeitet werden muß.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden und verbesserte polymere Produkte zur Verfügung zu stellen, die wie Poly-3-hydroxybuttersäure biologisch abbaubar bzw. biodegradierbar sind. Die Polymeren sollten ein optisch ansprechendes Erscheinungsbild besitzen und durch ihre Eigenschaften vielseitig verwendbar sein. Ferner sollte ein gegenüber dem Stand der Technik verbessertes Verfahren zur Verfügung gestellt werden, das in einfacher Weise mit nicht bakteriell hergestellten Ausgangsprodukten die Herstellung dieser Polymere im großindustriellen Maßstab kostengünstig ermöglicht.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Bereitstellung bioabbaubarer, linearer Polyesterurethane, wobei die linearen Polyesterurethane aus Einheiten der allgemeinen Formel (I) aufgebaut sind:

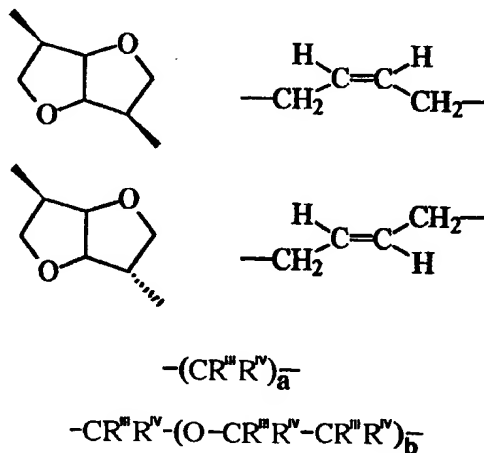


wobei

- 5 R eine unsubstituierte oder substituierte, gesättigte oder ungesättigte (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Kohlenwasserstoffgruppe, bevorzugt Methyl, Ethyl oder Propyl ist, und

- 10 die Substituenten aus der Gruppe A, bestehend aus OH, NH<sub>2</sub>, Halogen, Pseudohalogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkoxy, Allyl, Vinyl, Benzyl, unsubstituiertem oder substituiertem Aryl, wie Phenyl oder Naphthyl, Alkenyl, Alkynyl, Amid, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Dialkylamino, unsubstituiertem oder substituiertem (C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)-Cycloalkyl ausgewählt sind, und die Aryl- oder Cycloalkyl-Substituenten OH, NH<sub>2</sub>, Halogen, Pseudohalogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkoxy, Amid, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Dialkylamino, Alkenyl, Alkynyl, Allyl und/oder Vinyl sind;

20 R<sup>I</sup> ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:



mit a = 2 bis 12 und b = 1 bis 3000;

- 25 R<sup>II</sup> ein Ringöffnungsprodukt einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus β-Propiolacton, γ-Butyrolacton, δ-

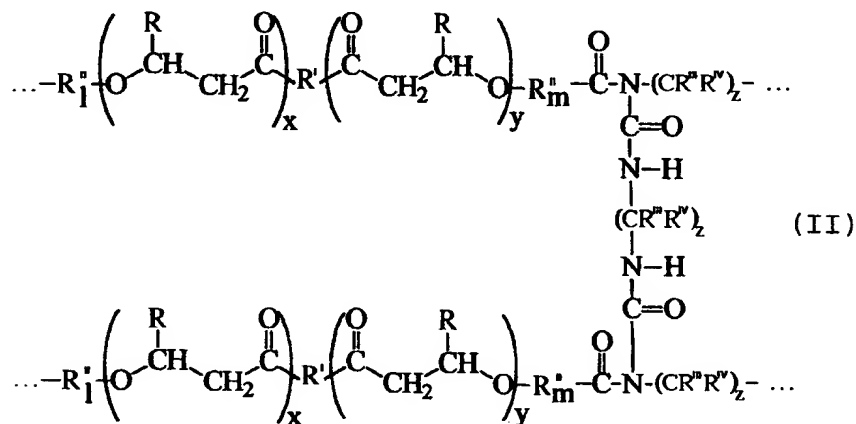
Valerolacton,  $\epsilon$ -Caprolacton oder N-geschütztem D,L-Serinlacton, die gegebenenfalls mit einem Substituenten aus der Gruppe A substituiert sein kann, darstellt:

5 R<sup>III</sup> und R<sup>IV</sup> unabhängig voneinander gleich oder verschieden  
sind und aus der Gruppe, bestehend aus H, OH, NH<sub>2</sub>, -OR, wo-  
bei R wie oben definiert ist, Halogen, Pseudohalogen, Ben-  
zyl, Allyl, Vinyl, unsubstituiertem oder substituiertem  
Aryl, wie Phenyl oder Naphthyl oder dergleichen, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-  
10 Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Amid, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Dialkylamino, unsub-  
stituiertem oder substituiertem (C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)-Cycloalkyl mit gege-  
benenfalls zumindest einem Heteroatom, unsubstituiertem oder  
substituiertem fünf-, sechs- oder siebengliedrigem Aromaten  
oder Heteroaromaten mit zumindest einem Heteroatom, wobei  
15 das Heteroatom O, S oder N ist, ausgewählt sind und die Sub-  
stituenten aus der Gruppe A entnommen sind;

wobei  $0 \leq x+y \leq 60$  und  $2 \leq l+m \leq 60$  und  $z = 1$  bis 25 ist.

20 Gegenstand der Erfindung sind ferner bioabbaubare querver-  
netzte Polyesterurethane, die aus den linearen Polyesterure-  
thanen mit Einheiten der Formel (I) dadurch hervorgehen, daß  
sie durch Diisocyanat-Brücken quervernetzt sind und Fragmente  
der allgemeinen Formel (II) enthalten:

25



wobei  $R$ ,  $R^I$ ,  $R^{II}$ ,  $R^{III}$ ,  $R^{IV}$  und  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $l$  und  $m$  wie oben definiert sind.

Durch Variation des Vernetzungsgrades können die physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften des Polyesterurethans gezielt eingestellt werden, insbesondere kann dessen Bioabbaubarkeitsrate variiert werden, da mit steigendem Vernetzungsgrad der biologische Abbau langsamer erfolgt.

Die Gesamtzahl  $n$  der sich wiederholenden Einheiten, d.h. die Zahl der Einheiten gemäß der allgemeinen Formel (I) die pro Molekül vorliegen, beträgt im allgemeinen zumindest etwa 2 und kann im Bereich bis um die etwa 60 liegen.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegen die Parameter der allgemeinen Formeln (I) und (II) in den nachfolgend angegebenen Bereichen:  $0 \leq x+y \leq 30$ ,  $2 \leq l+m \leq 30$  und  $z = 6$  bis 10. In diesen Bereichen liegt eine besonders gute Bioabbaubarkeitsrate vor, und die polymeren Produkte lassen sich in relativ einfacher Art und Weise verarbeiten.

Im Gegensatz zum Stand der Technik sind die erfindungsgemäßen Polyesterurethane durchsichtig und zudem elastisch. Die Verformbarkeit der erfindungsgemäßen Polyesterurethane kann vom linearen über ein teilvernetztes bis zu einem vollständig vernetzten Produkt stufenlos variiert werden. Dadurch können hochelastische, leicht verformbare bis gummiartige und wenig verformbare, gummiartige Polymere gezielt hergestellt werden.

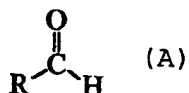
Darüberhinaus sind die linearen Polyesterurethane thermoplastisch verarbeitbar. Die quervernetzten Polyesterurethane sind hingegen nicht thermoplastisch verarbeitbar, können aber beispielsweise durch Spritzgießen und gegebenenfalls weitere Verarbeitungsschritte, wie Schneiden oder dergleichen in die gewünschte Form gebracht werden. Besonders vor-



teilhaft ist auch, daß die linearen als auch quervernetzten Polymere in organischen Lösungsmitteln löslich sind, aber nicht in Wasser. Sie sind darüber hinaus völlig transparent.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung bioabbaubarer Polyesterurethane mit den nachfolgenden Schritten:

- 10 (i) Umsetzung eines Bromessigsäurealkylesters mit einem Aldehyd der allgemeinen Formel (A):



- 15 worin R eine unsubstituierte oder substituierte, gesättigte oder ungesättigte (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Kohlenwasserstoffgruppe, bevorzugt Methyl, Ethyl oder Propyl ist, und

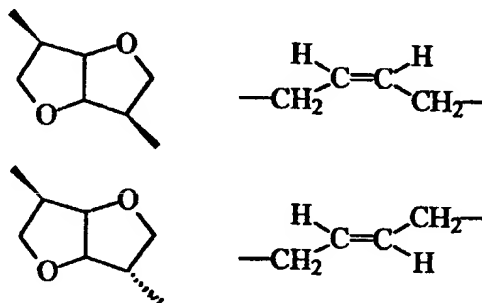
- 20 die Substituenten aus der Gruppe A, bestehend aus OH, NH<sub>2</sub>, Halogen, Pseudohalogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkoxy, Allyl, Vinyl, Benzyl, unsubstituiertem oder substituiertem Aryl, wie Phenyl oder Naphthyl, Alkenyl, Alkynyl, Amid, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Dialkylamino, unsubstituiertem oder substituiertem (C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)-Cycloalkyl ausgewählt sind, und die Aryl- oder Cycloalkyl-Substituenten OH, NH<sub>2</sub>, Halogen, Pseudohalogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkoxy, Amid, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Dialkylamino, Alkenyl, Alkynyl, Allyl und/oder Vinyl sind;

mit einem Zink/Kupfer-Katalysator in einem wasserfreien organischen Lösungsmittel;

- 30 (ii) Umsetzung des entstandenen 3-Hydroxycarbonsäure-Derivats mit einem Diol oder geschützten Polyol der allgemeinen Formel (B):



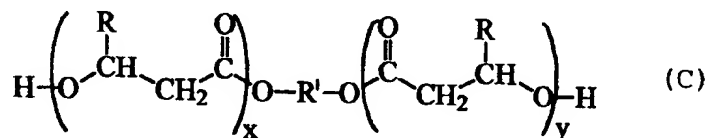
worin  $\text{R}^I$  ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:



mit  $a = 2$  bis  $12$  und  $b = 1$  bis  $3000$ ;

wobei  $\text{R}^{\text{III}}$  und  $\text{R}^{\text{IV}}$  wie oben definiert sind;

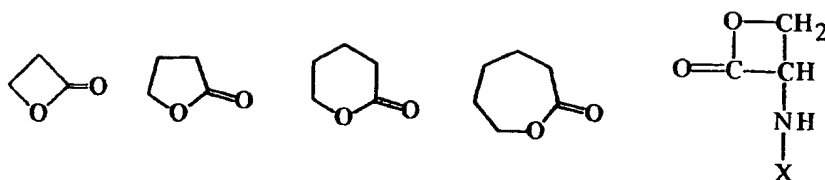
bei etwa  $80 - 130^\circ\text{C}$ , etwa  $8 - 15$  Stunden in Gegenwart eines Zinnkomplex-Katalysators unter Schutzgas zu einem Oligodiol der allgemeinen Formel (C):



wobei  $\text{R}$  und  $\text{R}^I$  wie oben definiert sind;

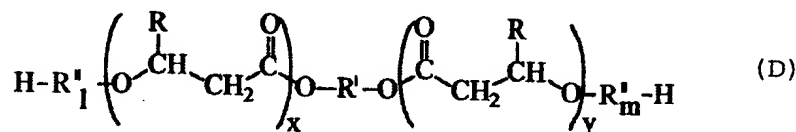
und  $0 < x+y \leq 60$  ist; und für  $x+y = 0$  das Oligodiol der allgemeinen Formel (C) das Ausgangsprodukt darstellt;

(iii) Umsetzung des Oligodiols der allgemeinen Formel (C) mit einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus:



wobei X eine beliebige geeignete Schutzgruppe darstellt und die Verbindung gegebenenfalls mit Substituenten aus der oben definierten Gruppe A substituiert sein kann,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Zinnkomplex-Katalysators bei etwa 80-130°C für etwa 4-6 Stunden unter Schutzgas zu einem Makrodiol der allgemeinen Formel (D):



wobei R, R' und R'' wie oben definiert sind und  $0 \leq x+y \leq 60$  und  $2 \leq l+m \leq 60$  ist;

und

(iv) Umsetzung des Makrodiols der allgemeinen Formel (D) mit zumindest einer Verbindung, die mindestens zwei freie Isocyanatgruppen enthält, bei etwa 110-140°C für etwa 6-15 Stunden unter Schutzgas zu einem Polyesterurethan.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden daher zunächst in Schritt (i) in Form einer bekannten Reformatsky-Synthese ein Bromessigsäurealkylester, wie beispielsweise Bromessigsäureethylester, mit einem Aldehyd umgesetzt. Im erfindungsgemäßen Verfahren werden dabei Ausgangsprodukte eingesetzt, die nicht durch bakteriellen Abbau, wie in der EP 0 696 605 A1, hervorgehen. Die Ausgangssubstanzen sind preiswert im Handel erhältlich.

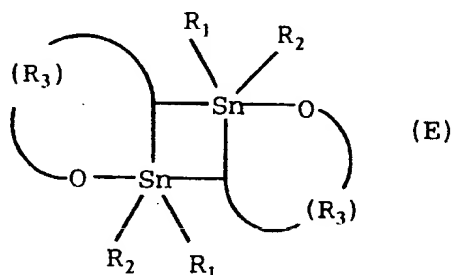
In Schritt (ii) wird dann das entstandene Produkt mit einem Diol oder einem entsprechend geschützten Polyol der allgemeinen Formel  $\text{HO} - \text{R}' - \text{OH}$  (B) zu einem Oligodiol der allgemeinen Formel (C) umgesetzt, wobei das Diol beispielsweise ausgewählt werden kann aus der Gruppe Verbindungen, bestehend aus: 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannit, 1,4:3,6-Dianhydro-D-glucit, cis- oder trans-Buten-1,4-diol, aliphatischen Diolen, wie Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, mit üblichen im Stand der Technik bekannten Schutzgruppen geschützten Polyolen sowie Polyethylenglykolen, die gegebenenfalls mono- oder auch mehrfachsubstituiert sein können.

Ausgehend von diesem Oligodiol der allgemeinen Formel (C), das für  $x+y = 0$  als Ausgangsverbindung dient, wird gemäß Schritt (iii) durch Umsetzung mit einem vier-, fünf-, sechs- oder siebengliedrigen cyclischen Ester oder Lacton ein Makrodiol der allgemeinen Formel (D) erhalten. Als beispielhafte Lactone seien genannt:  $\beta$ -Propiolacton,  $\gamma$ -Butyrolacton,  $\delta$ -Valerolacton,  $\epsilon$ -Caprolacton oder ein N-geschütztes D,L-Serin-Lacton, wobei hier selbstverständlich jede beliebige, dem Fachmann bekannte Schutzgruppe X verwendet werden kann. Alternativ können die Lactone nicht nur unsubstituiert sondern auch mono- oder mehrfachsubstituiert eingesetzt werden, wobei die Substituenten aus der oben definierten Gruppe A ausgewählt sind.

Die angegebenen Temperatur- und Zeitintervalle der einzelnen Umsetzungsstufen verstehen sich als Bereiche, aus denen je nach den gewählten Druckverhältnissen und Reaktionsprodukten der durchzuführenden Reaktion, die geeigneten Parameter ausgewählt werden können.

Als zu verwendender Zinnkatalysator kann jeder Zinn-Komplex eingesetzt werden, wie beispielsweise Dibutylzinnoxid, Di-

butylzinndilaurat oder dergleichen. Vorteilhafterweise kann die Verbindung mit der nachfolgenden chemischen Formel (E) eingesetzt werden:



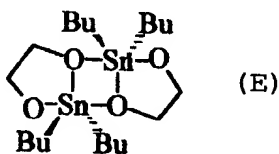
5

worin  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander gleich oder verschieden und ausgewählt sind aus  $-(CH_2)_k-$ , unsubstituiertem oder substituiertem Aryl, wobei die Substituenten aus der in Anspruch 1 und 7 definierten Gruppe A entnommen sind und  $k = 1$  bis 6 ist.

10

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform ist der Zinnkatalysator-Komplex der Schritte (ii) und (iii) das Dimer von 2,2-Di-n-butyl-1,3,2-dioxastannolan mit der nachfolgenden chemischen Formel (F):

15

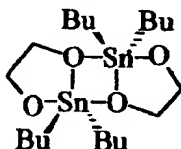


20

Diese Zinnkatalysator-Komplexe sind bei der erfindungsgemäßen Synthese von Vorteil. Sie zeigen völlig überraschend hohe Ausbeuten bei einer geringeren Reaktionszeit, verglichen mit anderen Zinn-Komplexen als Katalysatoren. Dies sei am Beispiel des Dimers von 2,2-Di-n-butyl-1,3,2-dioxastannolan anhand der folgenden Tabelle 1 im einzelnen gezeigt.

25

**Tabelle 1:** Auswirkung verschiedener Sn-Katalysatoren auf die Transesterifikationsreaktion

Katalysator	Reaktionszeit (h)	Ausbeute (%)
Bu <sub>2</sub> SnO	12	94,76
	10	>95
Dibutylzinndimethylat	12	22,80
Dibutylzinndilaurat	12	48,59

5 Schritt (ii) zur Herstellung des Oligodiols wird im erfindungsgemäßen Verfahren zwingend mit einem Zinn-Katalysator durchgeführt. Ohne Katalysator funktioniert die Umesterungsreaktion in diesem Schritt, d.h. die Abspaltung von Ethanol, 10 praktisch nicht. Demgegenüber kann Schritt (iii) zur Herstellung des Makrodiols sowohl mit als auch ohne Zinn-Katalysator durchgeführt werden. Die Schritt (iii)-Reaktion kann direkt nach der Schritt (ii)-Reaktion ohne Reinigung des entstandenen Produkts (Oligodiols) weitergeführt werden. Da 15 dann das Schritt (ii)-Produkt noch den Katalysator enthält, wird Schritt (iii) automatisch mit Katalysator durchgeführt. Die Reaktion von Schritt (iii) funktioniert aber auch ohne Katalysator. Nach der Reinigung des Oligodiols (Schritt (ii)-Produkt), z.B. aus einer Chloroform-Lösung mit Cyclohexan zwei Mal ausgefällt, erfolgt anschließend die Umsetzung zum Makrodiol, wobei in diesem Fall die Reaktion langsamer abläuft. 20

25 Als abschließender Schritt (iv) werden durch Umsetzung mit zumindest einer Verbindung mit mindestens zwei Isocyanatgruppen die erfindungsgemäßen Polyesterurethane erhalten.

Die im Rahmen der Erfindung einsetzbaren Diisocyanate sind dem Fachmann bekannt; beispielhaft seien genannt: Pentamethylen-1,5-diisocyanat, Hexamethylen-1,6-diisocyanat, Heptamethylen-1,7-diisocyanat, 2,2,4-Trimethylhexamethylenendiisocyanat oder auch jegliche Polydiisocyanate, die die genannten Voraussetzungen erfüllen. Die Diisocyanate können auch entsprechend substituiert eingesetzt werden, wobei die Substituenten aus der Gruppe, H, OH, NH<sub>2</sub>, -OR, wobei R wie oben definiert ist, Halogen, Pseudohalogen, Benzyl, Allyl, Vinyl, unsubstituiertem oder substituiertem Aryl, wie Phenyl oder Naphthyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Amid, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Di-alkylamino, unsubstituiertem oder substituiertem (C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)-Cycloalkyl mit gegebenenfalls zumindest einem Heteroatom, unsubstituiertem oder substituiertem fünf-, sechs- oder siebengliedrigem Aromaten oder Heteroaromaten mit zumindest einem Heteroatom, wobei das Heteroatom O, S oder N ist, ausgewählt sind und die Substituenten aus der Gruppe A entnommen sind. Beispiele für Cycloalkyl-Substituenten sind Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und dergleichen. Heterocyclen, die erfindungsgemäß in Frage kommen, sind zum Beispiel Furyl, Thienyl, Pyrrol, Pyridyl, Morpholino, Pyrazolyl, Imidazolyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Tetrahydrofuryl, Tetrahydrothienyl und ähnliche Verbindungen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist die Substituentenzahl nicht besonders beschränkt, sofern die erfindungsgemäße Umsetzung nicht beeinträchtigt wird. Dem Fachmann sind die hierfür zu beachtenden Kriterien bekannt, so daß weitergehende Ausführungen nicht notwendig sind.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können durch Einsetzen äquimolarer Mengen einer Verbindung mit zumindest zwei Isocyanatgruppen lineare Polyesterurethane und durch einen Überschuß einer Verbindung mit zumindest zwei Isocyanatgruppen mit Diisocyanat-Brücken quervernetzte Polyesterurethane ge-

bildet werden, die je nach dem Grad der eingestellten Quervernetzung andere Eigenschaften zeigen.

Das Polyesterurethan der Erfindung ist generell nicht so schnell abbaubar wie das mit bakteriologischen Ausgangsprodukten hergestellte Blockpolymer aus der EP 0 696 605 A1, welches sehr schnell abgebaut wird. Dies ist bei Langzeitanwendungen von besonderem Vorteil; zudem sind die hergestellten erfindungsgemäßen Produkte nicht stereospezifisch.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der bioabbaubaren linearen bzw. quervernetzten Polyesterurethane. Die erfindungsgemäßen Polyesterurethane eignen sich aufgrund ihrer hohen Elastizität und Transparenz besonders für die Ausbildung von Formkörpern jedweder Art, beispielsweise für Folien, Filme, Lamine, Behälter und dergleichen. Dabei ist das lineare Polyesterurethan in jeder möglichen Art und Weise wie herkömmliche Kunststoffe thermoplastisch verarbeitbar; das quervernetzte Polyesterurethan kann hingegen entweder durch Spritzgießen oder dergleichen unmittelbar in die gewünschte Form gebracht werden oder kann zur Beschichtung eines Gegenstandes dienen, wonach weitere Verarbeitungsschritte - wie Schneiden in Folien oder ähnliches - erfolgen können.

Die Polymere sind als dünne flexible und aufwickelbare Bahnen herstellbar. Es sind auch Verbundfolien mit Papier oder überhaupt Beschichtungen von Papier möglich. Das Papier kann, mit Polyesterurethan beschichtet, nach wie vor beschrieben werden und wird hierdurch widerstandsfähiger, d.h. wasser- und schmutzabweisend, bleibt aber weiterhin flexibel. Andere Materialien wie etwa Stärke können ebenfalls mit den erfindungsgemäßen bioabbaubaren Polyesterurethanen überzogen werden, wodurch diese widerstandsfähiger werden. Auch werden durch Beschichtung mit den erfindungsgemäßen Polyesterurethanen die hygroskopischen Eigenschaften verbessert,



und die Sprödigkeit von auf Stärke basierenden Polymermaterialien nimmt deutlich ab.

Ein weiteres Einsatzgebiet ist als Verpackungsmaterial, beispielsweise von Lebensmitteln, wobei sonst unumgängliche, toxikologisch bedenkliche Additive, wie beispielsweise Weichmacher, gänzlich vermieden werden können. Im Getränkesektor ist von Kunststoffflaschen bekannt, daß aus diesen Inhaltsstoffe oder Hilfsmittel in die enthaltenen Getränke extrahiert werden, was besonders bei erhöhter Raumtemperatur beobachtet wurde. Auch bei der in Supermärkten üblichen Folienverpackung von Fleisch kann es zu unerwünschter Aufnahme von Fremdstoffen aus dem Kunststoff kommen sowie zur Anreicherung bevorzugt in fetthaltigen Lebensmitteln. Bei den erfindungsgemäßen Polyesterurethanen können keine schädlichen Substanzen in die Lebensmittel übertreten, wie es bei anderen Kunststoffen, insbesondere deren Additiven zum Teil der Fall ist. Dabei ist von besonderem Vorteil, daß die Polyesterurethane wasser- und wasserdampfdurchlässig sowie aroma- und fettdicht sind.

Ein besonders wichtiger Sektor, auf dem die erfindungsgemäßen Polyesterurethane eingesetzt werden können, ist die Galenik. Die Darreichungsform eines Medikaments beeinflusst Art, Dauer, Richtung und Stärke der Wirkung der Pharmaka. Daher können die Polyesterurethane, deren Bioabbaubarkeit beispielsweise im quervernetzten Produkt gezielt verlängert oder verkürzt werden kann, für die orale oder rektale Verabreichung eingesetzt werden. In Frage kommen hier Pulver, Granulate, Tabletten, Pillen, Pastillen, Dragées, Kapseln oder Zäpfchen, wobei innerhalb eines bestimmten Zeitraums der enthaltende Arzneistoff verzögert freigesetzt werden soll. Auf dem medizinischen Sektor sind die erfindungsgemäßen Verbindungen besonders für Implantate aller Art oder auch für Nähte, die sich im Laufe der Zeit auflösen sollen, von besonderer Bedeutung. Selbstverständlich ist auch die

Herstellung üblicher Gebrauchsgegenstände möglich, wie Taschen, Tüten, Dosen, Flaschen, Buchhüllen oder ähnliches.

Bei den bioabbaubaren, quervernetzten Polyesterurethanen kommt neben den bereits genannten Einsatzzwecken noch hinzu, daß durch Einstellung des Vernetzungsgrades die gewünschten Eigenschaften gezielt erreicht werden können. Je nach Vernetzung gelangt man so zu hart- oder weichgummiartigen Polymeren, die vielseitig, beispielsweise als Hilfs- oder Verdickungsmittel verwendbar, aber immer biologisch abbaubar sind. Die quervernetzten Polyesterurethane können derart ausgebildet werden, daß sie zum Beispiel als Reifen für Autos, Fahrräder oder dergleichen eingesetzt werden können, die wie alle anderen erfindungsgemäßen Polymere sogar vollständig durchsichtig sind.

Durch einen geeigneten Vernetzungsgrad können die erfindungsgemäßen quervernetzten Polyesterurethane auch als Klebstoffe verwendet werden. Diese Art Alleskleber ist lösungsmittelfrei, toxikologisch völlig unbedenklich und biologisch vollständig abbaubar. Es können hier in einfacher Weise mit den erfindungsgemäßen Polyesterurethanen Klebebänder hergestellt werden. Diese besitzen zudem ein optisch gutes Erscheinungsbild, da sowohl die Klebeschicht als auch die beschichtete Schicht - beide aus dem erfindungsgemäßen Material herstellbar - transparent sind.

Die erfindungsgemäßen Polyesterurethane können jedem beliebigen Material in beliebigen Mischungsverhältnissen zugesetzt werden, beispielsweise um diesem hydrophobe Eigenschaften zu verleihen und/oder bioabbaubare Polymer-Blends mit vorteilhaften Eigenschaften zu erhalten. Derartige Polymer-Blends können die bioabbaubaren linearen und/oder quervernetzten Polyesterurethane je nach Anwendungsgebiet in einer entsprechenden Menge enthalten, wobei zusätzlich weitere biologisch abbaubare Polymere eingearbeitet werden können.

Als biologisch abbaubare Polymere kommen beispielsweise bakteriell erzeugte Poly-3-hydroxyalkanoate in Frage. In Mischungen mit Stärke- und/ oder Cellulosepulver und/oder biologisch abbaubaren Compoundmaterialien können auch sogenannte Verbundwerkstoffe erhalten werden, die die bereits beschriebenen Vorzüge der erfindungsgemäßen Verbindungen aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Polymer-Blends können in denselben Bereichen und Anwendungen, wie sie bereits für die linearen oder vernetzten Polyesterurethane beschrieben wurden, Verwendung finden, weshalb weitergehende Ausführungen zur Vermeidung von Wiederholungen hier entfallen können.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Polyesterurethane für den jeweiligen Zweck mit entsprechenden Farbstoffen angefärbt werden, wobei u.a. Lebensmittelfarbstoffe zu erwähnen wären.

Vorteilhafte Weiterbildungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Weitere Vorteile, Eigenschaften und Besonderheiten der erfindungsgemäßen Polyurethane werden anhand der beigefügten Figuren näher erläutert. Hierin zeigt:

Figur 1: die Molekulargewichtsänderung bei der Transesterifikation im erfindungsgemäßen Verfahren;

Figur 2: die Molekulargewichtsänderung bei der Polymerisation der Oligomere mit Diisocyanat im erfindungsgemäßen Verfahren;

Figuren 3A-3C:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von erfindungsgemäßen Oligodiolen;

Figur 4:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eines erfindungsgemäßen Makrodiols;

5 Figur 5: IR-Spektrum eines erfindungsgemäßen vernetzten Polyesterurethans;

Figur 6: eine allgemeine Zerreißdehnungskurve für Kunststoffe;

10

Figur 7: eine Abreißkurve eines linearen erfindungsgemäßen Polyesterurethans;

15

Figur 8: den Effekt der Hydrolyse auf das Molekulargewicht der erfindungsgemäßen Polyesterurethane;

20

Figur 9: die enzymatische Biodegradation der erfindungsgemäßen Polyesterurethane;

Figuren 10A-10E: die Biodegradation der erfindungsgemäßen Polyesterurethane, von Biopol® sowie von Polyesterurethan-Biopol®-Gemisch und

25

Figur 11: die graphische Darstellung des Gewichtsverlusts der erfindungsgemäßen Polyesterurethane durch Biodegradation.

30

Die aus Makrodiolen synthetisierten thermoplastischen Polyesterurethane, die mit und ohne razemische 3-Hydroxybuttersäure herstellbar sind und sich aus verschiedenen Diolen, umgesetzt mit Diisocyanat, ableiten sowie ihre Blockcopolymere mit aliphatischen Oligoester-Segmenten besitzen gute Verarbeitbarkeit, Flexibilität, Zähigkeit und Biodegradierbarkeit. Diese Eigenschaften werden anhand der Figuren näher dargestellt.

35

Fig. 1 zeigt die Molekulargewichtsänderung während der Transesterifikationsreaktion der Oligomeren von Ethyl-3-hydroxybutyrat (3HB) und Dianhydro-D-glucit, umgesetzt mit 1 Gew.-%  $\text{Bu}_2\text{Sn=O}$ ; und Fig. 2 zeigt die Molekulargewichtsänderung während der Polymerisationsreaktion des Makrodiols, aufgebaut aus den Bausteinen: Ethyl-3-hydroxybutyrat/ $\epsilon$ -Caprolacton/Dianhydro-D-glucit mit 1,6-Hexamethylendiisocyanat, durchgeführt ohne Katalysator, die zu einem erfindungsgemäßen Polyesterurethan führt. Aus den beiden Kurven läßt sich die stetige Zunahme des Molekulargewichts feststellen, bis es auf einem annähernd gleichen Niveau bleibt, wodurch angezeigt wird, daß die Umsetzung abgeschlossen ist.

Die synthetisierten Polyesterurethane besitzen - wie aus Figur 2 ersichtlich - Molekulargewichte bis hinauf zu  $\overline{M}_n = 1,08 \times 10^5_{\text{GPC}}$  sowie eine relativ hohe Polydispersität von  $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1,57$  bis  $2,36_{\text{GPC}}$ . Sie besitzen darüberhinaus einen breiten Schmelzbereich von 310 K bis  $440 \text{ K}_{\text{DSC}}$  und  $T_g = 259,37$  bis ca.  $288,85 \text{ K}_{\text{DSC}}$ . Die Zersetzungspunkte liegen um  $600 \text{ K}_{\text{TG}}$ .

Die in den Figuren 3A bis 3C, 4 und 5 dargestellten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren und das IR-Spektrum werden bei den Herstellungsbeispielen der einzelnen Verbindungen behandelt.

In Figur 6 ist eine übliche Zerreißdehnungskurve für Kunststoffe dargestellt, aus der die Dehnung bis zum Bruch eines herkömmlichen Kunststoffes hervorgeht.

Figur 7 zeigt eine Abreißkurve eines erfindungsgemäßen linearen Polyesterurethans zusammengesetzt aus den Bausteinen  $\epsilon$ -Caprolacton/Dianhydro-D-glucit/Hexamethylendiisocyanat, wobei  $x+y = 0$  und  $2 \leq l+m \leq 60$  ist. Der Abreißversuch wurde in einer Zwick Prüfmaschine bei  $25^\circ\text{C}$  mit einer Testgeschwindigkeit von 10 mm/min durchgeführt, wobei die Datenbearbeitung mit Zwick PC-Software 'Z 703b' durchgeführt wurde. Für

den Versuch wurde eine Probefolie mit den folgenden Parametern verwendet:

5	Dicke a	(mm)	0,0850
	Breite b	(mm)	4,2000
	Querschnitt	(mm <sup>2</sup> )	0,3570
	Meßlänge	(mm)	13,79

Es wurden die nachfolgenden Prüfergebnisse gefunden :

10

F-max	(N)	5,731
Weg bei F <sub>max</sub>	(%)	895,36
Sigma-wahr	(Mpa)	159,79
Sigma 100	(Mpa)	0,00

15

Figur 7 zeigt demnach, daß das erfindungsgemäße Polyesterurethan ein hohes Dehnungsvermögen besitzt, wobei hohe Dehnung gleichzeitig Zähigkeit des Materials bedeutet, im Gegensatz zu Materialien mit Sprödigkeit, die hier nicht vorliegt. Beispielsweise zeigt Biopol® nur eine Dehnung von ca. 3%, d.h. das erfindungsgemäße Material ist dem im Handel erhältlichen bakteriellen Produkt bei weitem überlegen.

20

Es wurden zahlreiche Abreißversuche durchgeführt und die ermittelten Daten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt:

25

**Tabelle 2:** Zerreißfestigkeit von biologisch abbaubaren Polymeren im Vergleich zu erfindungsgemäßen Polyesterurethanen

bioabbaubares Polymer	Zerreißspannung (MPa)	Zerreidehnung (%)
Polyesterurethan* (BCG)	12,69	571,0
Polyesterurethan* (CG)	26,72	793,6
Biopol®	24,70	6,2
PHO	10,03	540,4
(50/50)-Gemisch von Polyesterurethan* (CG) und Biopol®	28,54	676,0

Die in Klammern angegeben Buchstaben stehen für die Bausteine, aus denen die Polyesterurethane aufgebaut sind:

B.....3-Hydroxybuttersäure  
 C.....-Caprolacton  
 G.....Dianhydro-D-glucit  
 PHO.....Poly-3-hydroxyoctanoat  
 \*.....erfindungsgemäß

Tabelle 2 zeigt, daß die Zerreißspannung und -dehnung der erfindungsgemäßen Polyesterurethane sich bei  $\sigma = 26,72$  Mpa und 763,60 % der jeweiligen Startlnge bewegen. Die Sprödigkeit, wie sie bakteriell hergestellte Polyester aufweisen, konnte durch die erfindungsgemäßen Polyesterurethane beseitigt werden. Insbesondere ist die Zerreidehnung der erfindungsgemäßen Polyesterurethane überraschend gut und dem bakteriell hergestellten Biopol® weit überlegen. Darüberhinaus zeigt auch eine Mischung von Biopol® mit den erfindungsgemäßen Polyesterurethanen außerordentlich gute Eigenschaften.

Die erfindungsgemäßen synthetischen Polyesterurethane sind durch Enzyme, Mikroorganismen und auch Hydrolyse abbaubar, wie die folgenden Figuren im einzelnen veranschaulichen:

Der Effekt der Hydrolyse auf das Molekulargewicht der erfindungsgemäßen Polyesterurethane aus 3-Hydroxybuttersäure, 1,4:3,6-Dianhydro-D-mannit und 1,6-Hexamethylendiisocyanat in Pufferlösung (pH = 7,0) bei 36°C ist in Figur 8 gezeigt.

5 Die Filmprobe zeigt nach 9 Wochen Hydrolse nur noch 64% des Molekulargewichts ( $\bar{M}_n = 8,42 \times 10^3$ ) des ursprünglichen Werts ( $\bar{M}_n = 13,07 \times 10^3$ ), die Masse wurde aber hierdurch nicht beeinträchtigt.

10 Figur 9 zeigt die enzymatische Biodegradation des erfindungsgemäßen Polyesterurethans aus Figur 8 verglichen mit den bakteriellen Polymeren, aufgebaut aus 3-Hydroxybuttersäure- und 3-Hydroxyvaleriansäure-Bausteinen, ähnlich zu den Blockpolymeren aus der EP 0 696 605 A1, in Pufferlösung (pH  
15 = 7) mit Lipase aus *Rhizopus delemar* (200 µg/ml) bei 25°C.

Zur Veranschaulichung der Vorgänge, wie sich beispielsweise eine Folie aus erfindungsgemäßen Polyesterurethanen durch Biodegradation abbaut, wurde folgender Test durchgeführt:

20 Folienproben mit einer Größe von 1 cm<sup>2</sup> und einer Dicke von ca. 0,1-0,2 mm von erfindungsgemäßen linearen Polyesterurethanen, Biopol® und Polyesterurethan-Biopol®-Gemisch wurden jeweils für 4 Wochen in einem Blumentopf bei 17°C aufbewahrt  
25 und die Folie anschließend kontrolliert und fotografiert. Die Figuren zeigen im einzelnen die Biodegradation nach 4 Wochen des folgenden Produkts:

Figur 10A: lineares Polyesterurethan, aufgebaut aus den  
30 Bausteinen 3-Hydroxybuttersäure/ε-Caprolacton/Dianhydro-D-glucit/Hexamethylendiisocyanat;

Figur 10B: lineares Polyesterurethan, aufgebaut aus den  
Bausteinen ε-Caprolacton/Dianhydro-D-glucit/  
35 Hexamethylendiisocyanat;



Figur 10C: Biopol®, d.h. ein Copolyester mit den Bausteinen 3-Hydroxybuttersäure und 3-Hydroxyvaleriansäure;

Figur 10D: Polyesterurethan-Biopol®-Gemisch (50/50), d.h.  
die Zusammensetzungen aus Figur 10B und 10C wurden vermischt.

Figur 10E zeigt den biologischen Abbau eines quervernetzten Polyesterurethans, ebenfalls aufgebaut aus den Bausteinen 3-Hydroxybuttersäure/ $\epsilon$ -Caprolacton/Dianhydro-D-glucit/Hexamethylendiisocyanat (Überschuß), das in Form eines 1 cm<sup>2</sup> großen Films einer Dicke von ca. 0,1-0,2 mm in einen Blumentopf bei 17°C für 4 Wochen aufbewahrt und anschließend fotografiert wurde. Hieraus läßt sich ohne weiteres ableiten, daß einerseits die biologische Abbaurate des quervernetzten Polyesterurethans im vorliegenden Beispiel sehr viel kleiner ist als die des linearen Polyesterurethans, andererseits, daß die Biodegradation von Biopol® schneller erfolgt.

Figur 11 zeigt in graphischer Darstellung den Gewichtsverlust der erfindungsgemäßen Polyesterurethane durch biologischen Abbau, verglichen mit anderen Polymeren. Es wurden hier mehrere erfindungsgemäße Polyesterurethane mit  $x + y = 10$  und  $1 + m = 6$ , aufgebaut aus den in der Legende zu Figur 11 angegebenen Bausteinen hinsichtlich ihrer Bioabbaubarkeit untersucht. Ferner ist das in der Polyesterurethan/Biopol®-Mischung (50/50) enthaltene erfindungsgemäße Polyesterurethan aus den Bausteinen  $\epsilon$ -Caprolacton/Dianhydro-D-glucit/Hexamethylendiisocyanat aufgebaut.

Bei dem ferner untersuchten BioBag-Material handelt es sich um ein Produkt unter der eingetragenen Marke PACLAN® der Folien- und Handelsprodukt GmbH aus Henfenfeld, das ausschließlich aus Pflanzenstärke besteht und derzeit die einzige im Handel erhältliche kompostierbare und damit biologisch abbaubare Tüte, die äußerlich mit Kunststoff ver-

gleichbar ist. Nachteilig bei diesem umweltfreundlichen Material ist, daß es außerordentlich teuer herzustellen ist und darüberhinaus oberhalb von 35°C nicht stabil ist. Auch ist die durchsichtige Tüte gegen Wasser und Sonneneinstrahlung empfindlich.

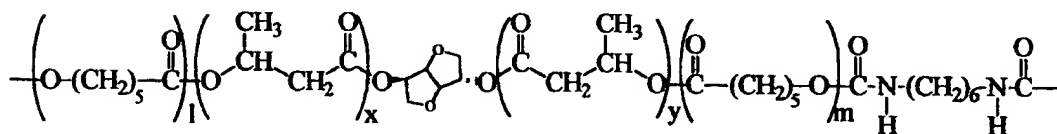
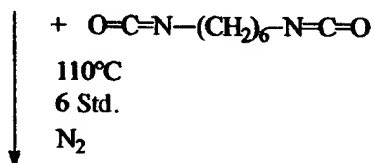
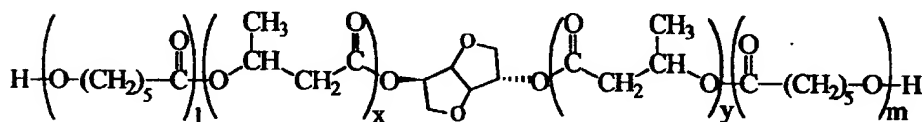
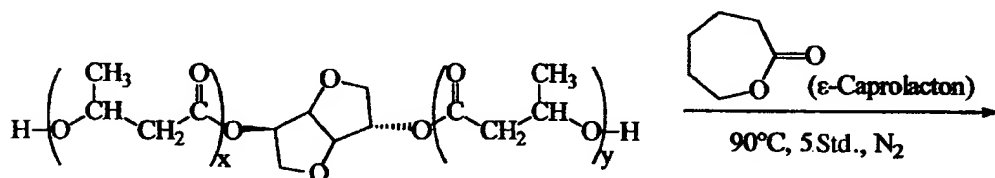
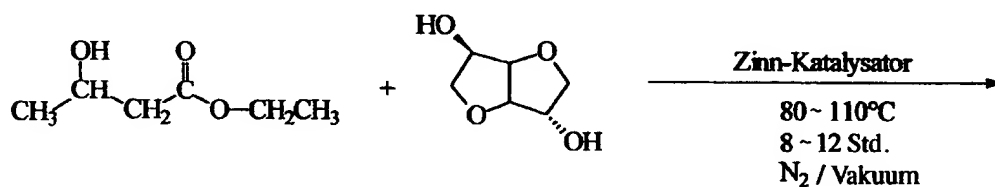
Insgesamt ergibt sich hieraus, daß alle erfindungsgemäßen Polymere vergleichbare Abbauraten besitzen. Sie werden schneller abgebaut als Stärkepolymere, bakterielle Poly-3-hydroxyoctansäure (PHO) und synthetische Polyamide, aber wesentlich langsamer als Biopol®.

Nachfolgend wird die Herstellung der einzelnen erfindungsgemäßen Polyesterurethane in Beispielen detailliert erläutert, wobei diese Beispiele selbstverständlich den Schutzbereich der vorliegenden Erfindung nicht beschränken, sondern nur zur Veranschaulichung dienen sollen.

## Herstellungsbeispiele

### **Beispiel 1: Herstellung eines linearen Polyesterurethans**

Die biologisch abbaubaren linearen Polyesterurethane mit den Bausteinen 3-Hydroxybuttersäure/ $\epsilon$ -Caprolacton/Dianhydro-D-glucit/Hexamethylen-diisocyanat wurden gemäß dem folgenden allgemeinen Reaktionsschema dargestellt:



Die Herstellung wurde dabei wie folgt durchgeführt:

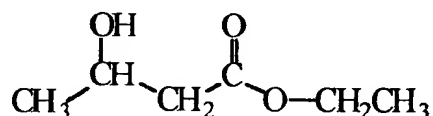
**1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von (R,S)-  
3-Hydroxycarbonsäureestern**

Zu einem 0,5 molaren Ansatz benötigte man 44 g eines mit Kupfer(II)acetat aktivierten Zink-Kupfer-Komplexes. Dazu wurden 40 g pulverisiertes Zink und 4 g Kupfer(II)acetat in 50 ml konzentrierter Essigsäure ca. 1/2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Essigsäure abdekantiert und der Zn-Cu-Komplex mit Wasser und trockenem Ether gewaschen. Ein nachträgliches Trocknen an der Ölpumpe erhöhte die Reaktivität.

In einem 1000 ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Rührer wurde der pulverisierte Zn-Cu-Komplex in 200 ml absolutem Benzol vorgelegt. Man erwärmte langsam bis zum Sieden und läßt eine Mischung aus 0,5 mol des entsprechenden Aldehyds und 88 g (0,53 mol) Bromessigsäureethylester so zutropfen, daß das Sieden ohne weiteres Heizen aufrechterhalten wurde. Das Anspringen der Reaktion zeigte sich in starkem Schäumen und hoher Wärmeentwicklung. Nach dem Zutropfen (ca. 1 h) wurde das Reaktionsgemisch noch eine weitere Stunde gerührt, bis es sich auf Raumtemperatur abgekühlt hatte.

Das Reaktionsgemisch wurde dann mit einer Kältemischung (Eis/ Viehsalz) auf ca. -10°C abgekühlt. Es wurden ca. 100 ml halbkonzentrierte Schwefelsäure so zugetropft, daß die Innentemperatur 35°C nicht überschritt. Die organische Schicht wird abgetrennt und zweimal mit ca. 300 ml Wasser neutral gewaschen. Anschließend trocknete man über Magnesiumsulfat. Das Lösungsmittel wurde abrotiert und der 3-Hydroxycarbonsäureethylester durch Vakuumdestillation gereinigt.

## 1.1.1 Darstellung von 3-Hydroxybuttersäureethylester



5

Ansatz:	40 g	Zinkpulver
	4 g	Kupfer(II)acetat
	50 ml	Essigsäure(conc.)
10	100 ml	Benzol(abs.)
	29 ml(0,5 mol)	Acetaldehyd
	54 ml(0,5 mol)	Bromessigsäureethylester

40 g Zinkpulver, 4 g Kupfer(II)acetat und 50 ml Essigsäure  
15 (conc.) wurden in einem Kolben mit Trockenrohr zusammengege-  
ben und bei Raumtemperatur 1 Stunde gerührt, mit Diethyle-  
ther gewaschen und getrocknet. Es wurde mit 100 ml abs. Ben-  
zol unter Rückfluß gekocht. Danach wurden 29 ml (0,5 mol)  
Acetaldehyd und 54 ml(0,5 mol) Bromessigsäureethylester un-  
20 ter Rühren langsam zugetropft und 1 Stunde bei Raumtempera-  
tur weitergerührt. Es wurde abgekühlt und halbkonzentrierte  
Schwefelsäure im Kaltbad langsam zugetropft. Die organische  
Phase wurde mit Wasser neutral gewaschen und über Magnesium-  
sulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel abdestilliert  
25 war, wurde das Produkt unter Vakuum destilliert.

Ausbeute: 50 ml (0,38 mmol) = 76% d. Th.

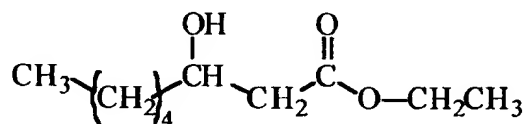
<sup>1</sup>H-NMR-Messung: Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub> mit 1% TMS-Standard

30

δ : 0,9-1,7 ppm(t), 2,3-2,7 ppm(d), 3,6-3,9  
ppm(s), 3,9-4,5 ppm(m)

35

## 1.1.2 Darstellung von 3-Hydroxyoctansäureethylester



5

10	Ansatz:	150 g	Zinkpulver
		15 g	Kupfer(II)acetat
		100 ml	Essigsäure(conc.)
		100 g (1 mol)	1-Hexanal
		120 ml	Bromessigsäureethylester
		200 ml	Toluol(abs.)

150 g Zinkpulver, 15 g Kupfer(II)acetat und 100ml Essigsäure  
 (conc.) wurden in einem Kolben mit Trockenrohr zusammengege-  
 ben und bei Raumtemperatur 40 Min. gerührt. Nachdem es mit  
 Wasser neutral gewaschen war, wurde es mit Aceton und Ether  
 gewaschen und getrocknet. Auf den Zn-Cu-Komplex wurden 200  
 ml abs. Toluol zugegeben und eine Mischung von 120 ml Bro-  
 messigsäureethylester und 100g 1-Hexanal bei 100°C langsam  
 zugetropft (ca. 1 Stunde). Es wurde mit Eis abgekühlt, und 5  
 molare Schwefelsäure wurde zugetropft. Es wurde filtriert,  
 und die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase  
 wurde mit Wasser neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat  
 getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel abdestilliert war,  
 wurde das Produkt unter Vakuum destilliert.

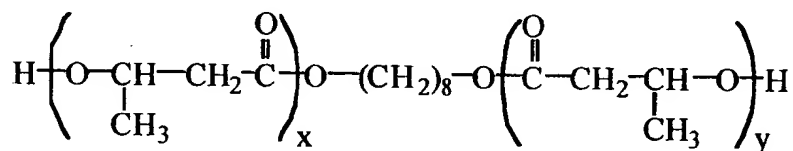
Ausbeute: 95,9g = 51 % d. Th.

<sup>1</sup>H-NMR-Messung: Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub> mit 1% TMS-Standard  
 δ: 0,6-2,0 ppm(m), 2,3-2,7 ppm(d), 3,0-3,5  
 ppm(s), 3,8-4,9 ppm(m)

35

## 1.2 Darstellung der Oligodirole

### 1.2.1 Darstellung von bifunktionellem Oligomer aus 3-Hydroxybuttersäureethylester und 1,8-Octandiol mit Zinn-Komplex-Katalysator



Ansatz: 6,6 g (0.05 mol) 3-Hydroxybuttersäureethylester  
 0,73 g (5 mmol) 1,8-Octandiol  
 0,073 g (1 Gew.-%) Zinn-Komplex-Katalysator

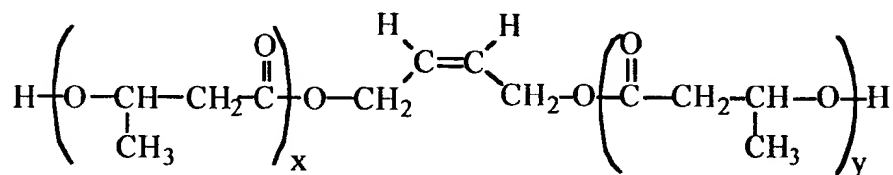
6,6 g 3-Hydroxybuttersäureethylester, 0,73 g 1,8-Octandiol und 0,073 g (1 Gew.-% vom Gesamtgewicht) Zinn-Komplex als Katalysator wurden in einen Zweihalskolben mit einer Destillationsapparatur zusammengegeben. Unter Ar-Strom wurde bei 120°C 3 Stunden gerührt, und entstehender Ethylalkohol durch den Kühler abdestilliert. Unter Vakuum wurde bei 130°C 2 Stunden weitergerührt und der nicht umgesetzte Teil wurde abdestilliert. Das Rohprodukt wurde DC gemessen und durch Säulen-chromatographie gereinigt.

Produkt: zähe und hell-gelbe Flüssigkeit

Ausbeute: 3,80g = 85.78% d. Th.

**1.2.2 Darstellung von bifunktionellem Oligomer aus 3-Hydroxybuttersäureethylester und *cis*-2-Buten-1,4-diol mit *n*-Dibutylzinnoxid**

5



Ansatz: 6,608 g (0,05 mol) 3-Hydroxybuttersäureethylester  
 0,13 g (1,46 mmol) *cis*-2-Buten-1,4-diol  
 0,068 g (1 Gew.-%) *n*-Dibutylzinnoxid

10

15

20

25

6,608 g frisch destillierter 3-Hydroxybuttersäureethylester und 0,068 g (1 Gew.-% vom Gesamtgewicht) *n*-Dibutylzinnoxid Katalysator wurden in einen Zweihalskolben mit einer Destillationsapparatur zusammengegeben. Unter Ar-Strom wurde bei 110°C 11 Stunden gerührt, und entstehender Ethylalkohol wurde abdestilliert. Weiterhin wurde unter Vakuum bei 110°C kurz gerührt. Danach wurden 0,13 g *cis*-2-Buten-1,4-diol mit einer Spritze zugegeben und unter Ar-Strom bei 110°C 5 Stunden weitergerührt, und der Ethylalkohol wurde abdestilliert. Unter Vakuum wurde bei 110°C 2 Stunden weitergerührt und der nicht umgesetzte Teil wurde abdestilliert. Das Rohprodukt wurde in ca. 10 ml Chloroform gelöst und in 200 ml kaltem *n*-Hexan zweimal ausgefällt. Nachdem das Lösungsmittel abrotiert war, wurde das Oligomer unter Hochvakuum 10 Stunden getrocknet.

Produkt: zähe und hell-gelbe Flüssigkeit

30

Ausbeute: 3,75g = 84,56% d. Th.

<sup>1</sup>H-NMR-Messung: Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub> mit 1% TMS-Standard (siehe Fig. 3A)

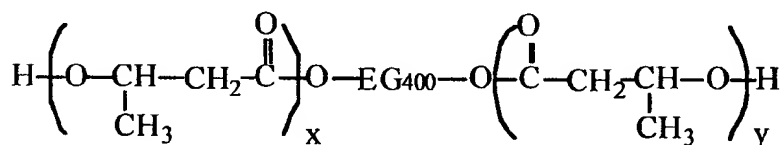


$\delta$ : 0,7-1,5 ppm(m), 2,0-2,8 ppm(m), 3,4-3,8 ppm(s), 3,9-4,4 ppm(m), 4,5-4,9 ppm(d), 5,0-5,6 ppm(m), 5,6-5,9 ppm(t)

5

**1.2.3 Darstellung von bifunktionellem Oligomer aus 3-Hydroxybuttersäureethylester und Ethylenglykol-400 mit Zinn-Komplex-Katalysator**

10



Ansatz: 13,22 g (0,1 mol) 3-Hydroxybuttersäureethylester  
 2,0 g (5 mmol) Ethylenglykol 400 („EG<sub>400</sub>“)  
 0,132 g Zinn-Komplex Katalysator  
 (1 Gew.-% von 3HB-ethylester)

15

20

25

30

13,22 g frisch destillierter 3-Hydroxybuttersäureethylester, 2,0 g Ethylenglykol 400 und 0,068 g (1 Gew.-% von 3-Hydroxybuttersäureethylester) Zinn-Komplex Katalysator wurden in einen Zweihalskolben mit einer Destillationsapparatur zusammengegeben. Unter Stickstoff-Strom wurden bei 110°C 7 Stunden gerührt, und entstehender Ethylalkohol wurde durch den Kühler abdestilliert. Danach wurde unter Vakuum bei 110°C 2 Stunden gerührt. Der nicht reagierende Teil wurde unter Hochvakuum abdestilliert. Dann wurde das Rohprodukt von einer Chloroformlösung in kaltem n-Hexan zweimal ausgefällt. Nachdem das Lösungsmittel abrotiert war, wurde das Oligomer unter Vakuum bei Raumtemperatur 10 Stunden getrocknet.

Produkt: zähe und hell-gelbe Flüssigkeit

Ausbeute: 6,37 g = 41,86% d. Th.

<sup>1</sup>H-NMR-Messung: Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub> mit 1% TMS-Standard  
(siehe Fig. 3B)

5                    δ:    0,7-1,7 ppm(m), 2,1-2,8 ppm(m), 3,2-3,5  
                     ppm(s), 3,5-3,8 ppm(s), 3,8-4,5 ppm(m),  
                     4,8-5,7 ppm(m)

### 10            1.3            Herstellung eines Makrodiols

#### 1.3.1       Darstellung von bifunktionellem Oligomer aus 3-Hydroxybuttersäureethylester, ε-Caprolacton und Dianhydro-D-glucit mit Zinn-Komplex-Katalysator

15    Ansatz: 154,34 g (1,17 mol)    3-Hydroxybuttersäureethylester  
                                 8,55 g (0,58 mol)    Dianhydro-D-glucit  
                                 133,56 g (1,17 mol)    ε-Caprolacton  
                                 1,54 g (1 Gew.-%    Dibutylzinnoxid (Katalysator)  
                                 des Ethylesters)

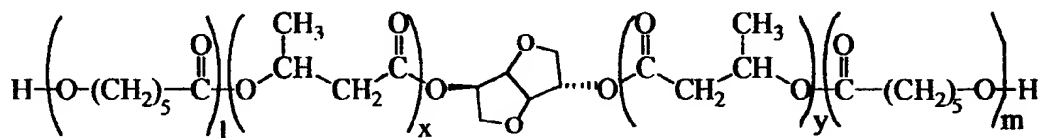
20

154,34 g frisch destillierter 3-Hydroxybuttersäureethyl-  
ester, 8,55 g Dianhydro-D-glucit und 1,54 g Dibutylzinnoxid-  
Katalysator wurden bei Raumtemperatur unter einer Stick-  
stoffschutzgasatmosphäre in einen mit einer Destillationsap-  
25    paratur versehenen Zweihalskolben gegeben. Es wurde bei  
110°C unter einem Stickstoffstrom 2 Stunden gerührt und  
freigesetztes Ethanol wurde abdestilliert. Danach wurde 6  
Stunden bei 110°C unter einem Druck von 25 mbar und zum  
Schluß 3 Stunden unter Hochvakuum gerührt. Das zähe, hell-  
30    gelbe Produkt hat ein Molekulargewicht von  $\overline{M}_n = 1,725 \times 10^3$   
g/mol (GPC).

35

133,56 g ε-Caprolacton wurden zugegeben und 6 Stunden bei  
100°C unter Stickstoff gerührt. Das Produkt wurde dann in  
Chloroform gelöst und in Cyclohexan ausgefällt, abgetrennt  
und unter Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Das Moleku-  
largewicht des Produkts war  $\overline{M}_n = 3,702 \times 10^3$  g/mol (GPC). Man

gelangte zu einem bifunktionellen Oligomeren der nachfolgenden Formel, wobei  $x + y = 18$  und  $l + m = 14$  sind:



5

Der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  mit 1% TMS-Standard, des in diesem Beispiel hergestellten Oligodiols und Makrodiols sind in Figur 3C und Figur 4 dargestellt und die Spektren dort anhand der Strukturformeln im einzelnen graphisch erläutert.

10

#### 1.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung eines erfindungsgemäßen linearen Polyesterurethans - Polymerisation eines bifunktionellen Oligomers mit 1,6-Hexamethylen-diisocyanat

15

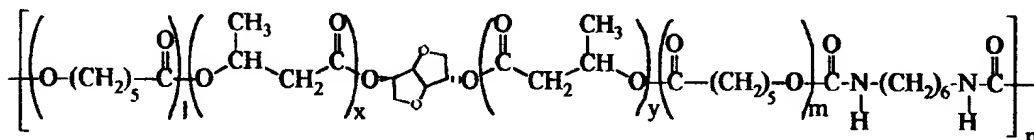
Ansatz: 100,00 g (0,027 mol) bifunktionelles Oligomer  
 5,05 g (0,03 mol) 1,6-Hexamethylen-diisocyanat

20

100 g bifunktionelles Oligomer wurden in einem mit einem Trockenrohr versehenen Zweihalskolben vorgelegt, und unter Stickstoffschutzgasatmosphäre wurden bei  $110^\circ\text{C}$  unter Rühren 5,05 g 1,6-Hexamethylen-diisocyanat zugetropft. Nach 6 Stunden war die Reaktion abgeschlossen und das Produkt wurde in Chloroform gelöst, mit Cyclohexan ausgefällt, abfiltriert und getrocknet. Man gelangte damit zu einem linearen Polyesterurethan, beispielsweise mit den Bausteinen 3-Hydroxybuttersäure/ $\epsilon$ -Caprolacton/Dianhydro-D-glucit/Hexamethylen-diisocyanat der nachfolgenden Formel:

25

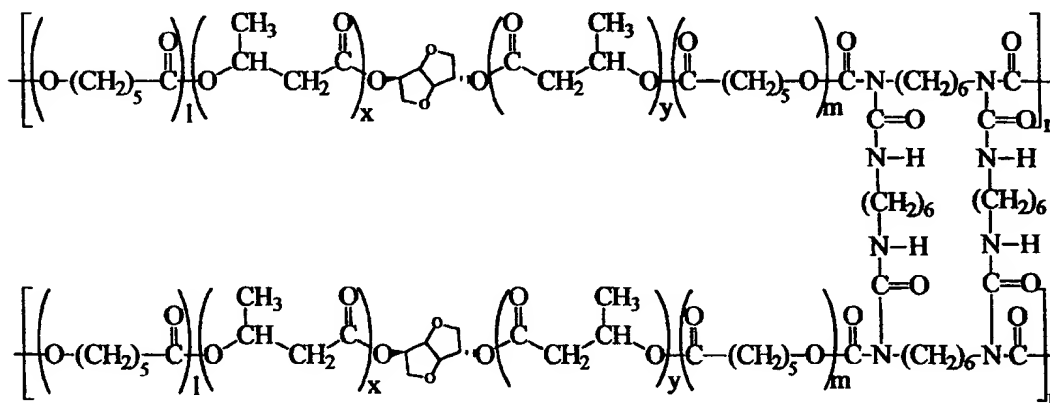
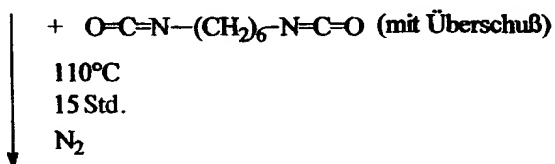
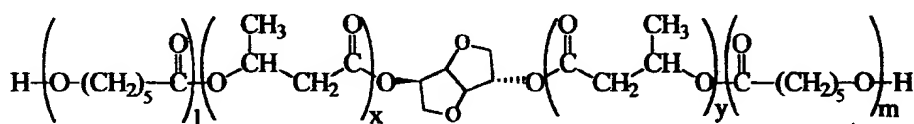
30



wobei n die Anzahl der Einheiten pro Molekül bedeutet.

5 **Beispiel 2: Herstellung eines erfindungsgemäßen quervernetzten Polyesterurethans**

Die biologisch abbaubaren quervernetzten Polyesterurethane, beispielsweise mit den Bausteinen 3-Hydroxybuttersäure/ $\epsilon$ -Caprolacton/Dianhydro-D-glucit/Hexamethyldiisocyanat, stellvertretend für alle anderen erfindungsgemäßen quervernetzten Polyesterurethane, wurden nach folgendem allgemeinen Reaktionsschema dargestellt:



15 wobei n die Anzahl der Einheiten pro Molekül bedeutet.

Die Darstellung wurde hierbei wie folgt durchgeführt:

### 2.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung eines erfindungsgemäßen quervernetzten Polyesterurethans

Ansatz: 10 g (2,7 mmol) Bifunktionelles Oligomer  
1,2 g (7,1 mmol) 1,6-Hexamethyldiisocyanat  
in 3 ml Chloroform (mit Amylen-Stabilisator)

10 g bifunktionelles Oligomer und 1,2 g 1,6-Hexamethyldiisocyanat wurden in der kleinen Menge Chloroform (3 ml) gelöst und unter Schutzgas (Stickstoff) und einem Rückflußkühler mit Trockenrohr 8 Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde das Chloroform abdestilliert und der Rückstand wurde weitere 5 Stunden bei 120°C ohne Rühren erhitzt. Das Produkt ist ein durchsichtiges, gummiartiges Elastomer.

Die allgemeinen Arbeitsvorschriften in den vorangehenden Beispielen verstehen sich als universell anwendbar zur Herstellung aller beanspruchter erfindungsgemäßer Verbindungen; nicht explizit beschriebene Verbindungen sind dem Fachmann im Rahmen der Offenbarung geläufig.

### 2.2. Spektroskopische Daten

Exemplarisch wird in Figur 5 ein IR-Film-Spektrum eines erfindungsgemäßen quervernetzten Polyesterurethans abgebildet. Es handelt sich um ein quervernetztes Polyesterurethan aus den Bausteinen 3-Hydroxybuttersäure/ε-Caprolacton/Dianhydro-D-glucit, quervernetzt mit 1,6-Hexamethyldiisocyanat.

Die folgenden Schwingungen wurden gemessen:

IR-Messung (Film) (die Bezeichnung der Schwingungen A bis H geht aus Fig. 5, die das IR-Spektrum zeigt, hervor):

	A	3300 cm <sup>-1</sup>	N-H-Valenzschwingung
5	B	3000 cm <sup>-1</sup>	C-H-Valenzschwingung
	C	1730 cm <sup>-1</sup>	C=O-Valenzschwingung
	D	1540 cm <sup>-1</sup>	N-H-Spreiz-Deformationsschwingung
	E	1450 cm <sup>-1</sup>	CH <sub>2</sub> -Deformationsschwingung
	F	1380 cm <sup>-1</sup>	CH-Deformationsschwingung
10	G	1250 cm <sup>-1</sup>	N-CO=O-Valenzschwingung
	H	1050 cm <sup>-1</sup>	C-O-C-Valenzschwingung

### **Beispiel 3: Reinigung der erfindungsgemäßen linearen Polyesterurethane**

Nach der Polymerisationsreaktion wurde das Reaktionsprodukt in Chloroform gelöst und in der 5 bis 10fachen Menge des Fällungsmittels (Cyclohexan, Diethylether) ausgefällt.

Durch die Wiederholung der Fällung konnte man die kleineren Moleküle und den Katalysator fast vollständig beseitigen. Für höhere Anforderungen an das Material kann das Polyesterurethan zusätzlich durch chromatographische Säulentrennung gereinigt werden.

### **Beispiel 4: Herstellung einer Folie**

Lineares Polyesterurethan wurde in Chloroform gelöst (1 g Polyesterurethan in ca 15 ml Chloroform), abfiltriert und man ließ es auf einer Glasplatte bei Raumtemperatur verdampfen. Die entstandene Folie war elastisch verformbar und vollständig transparent.

**Beispiel 5: Herstellung eines Klebebandes**

Klebriges vernetztes Polymer mit niedrigem Vernetzungsgrad wurde in einer kleinen Menge Aceton oder Chloroform gequollen und auf der Polyesterurethan-Folie gemäß Beispiel 4 oder  
5 Papier dünn aufgetragen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels haftet der Klebstoff gut auf der Folie oder dem Papier, genaudo wie bekannte Klebebänder.

**Beispiel 6: Herstellung von Polymer-Blends**

Es wurde eine Lösung von 1 g linearem Polyesterurethan, dargestellt nach Beispiel 1, und 9 g bakteriell erzeugtem Poly-  
3-hydroxybutyrat in 150 ml Chloroform hergestellt. Die fil-  
15 trierte Lösung wurde auf eine Glasplatte aufgebracht. Das Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur verdampft. Es resultierte eine schwach beigefarbene, weitgehend transparente, elastisch verformbare Folie.

**Beispiel 7: Herstellung eines Verbundwerkstoffes**

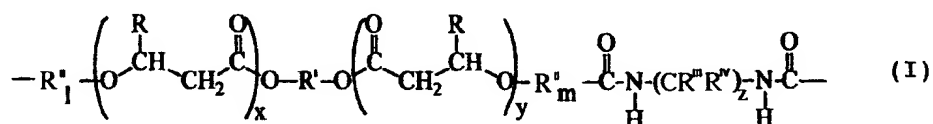
Eine Lösung von 10 g linearem Polyesterurethan, dargestellt nach Beispiel 1, in 150 ml Chloroform, wurde mit 100 g Cellulosepulver innig vermischt. Die Suspension wurde in eine  
25 Form eingegossen und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur verdampft. Es ergab sich ein schwach beige gefärbtes, hartes und zähes Formteil.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

5

1. Bioabbaubare, lineare Polyesterurethane, **dadurch gekennzeichnet**, daß die linearen Polyesterurethane aus Einheiten der allgemeinen Formel (I) aufgebaut sind:

10



wobei

15

R eine unsubstituierte oder substituierte, gesättigte oder ungesättigte (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Kohlenwasserstoffgruppe, bevorzugt Methyl, Ethyl oder Propyl ist, und

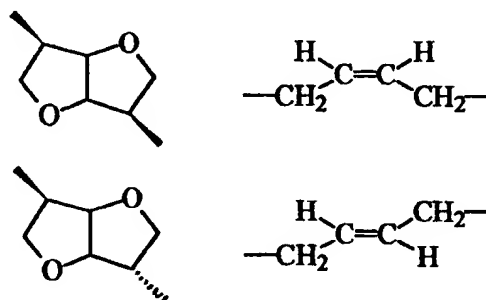
20

die Substituenten aus der Gruppe A, bestehend aus OH, NH<sub>2</sub>, Halogen, Pseudohalogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkoxy, Allyl, Vinyl, Benzyl, unsubstituiertem, substituiertem Aryl, wie Phenyl oder Naphthyl, Alkenyl, Alkinyl, Amid, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Dialkylamino, unsubstituiertem oder substituiertem (C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)-Cycloalkyl ausgewählt sind, und die Aryl- oder Cycloalkyl-Substituenten OH, NH<sub>2</sub>, Halogen, Pseudohalogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkoxy, Amid, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Dialkylamino, Alkenyl, Alkinyl, Allyl und/oder Vinyl sind;

30

R<sup>l</sup> ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:





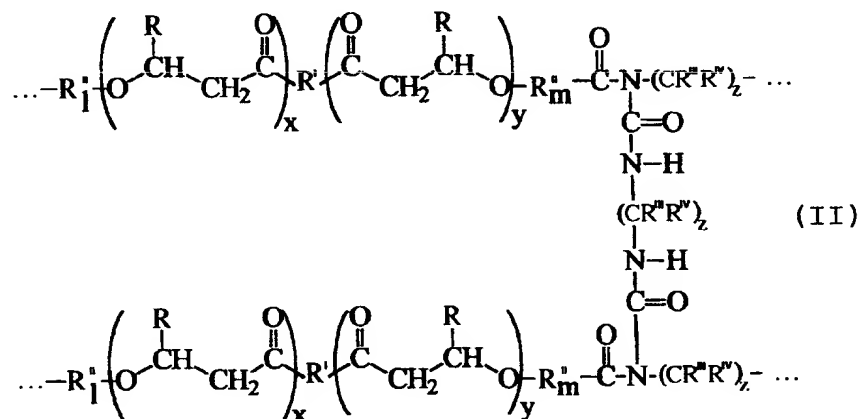
mit  $a = 2$  bis  $12$  und  $b = 1$  bis  $3000$ ;

$\text{R}^{\text{II}}$  ein Ringöffnungsprodukt einer Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus  $\beta$ -Propiolacton,  $\gamma$ -Butyrolacton,  $\delta$ -Valerolacton,  $\epsilon$ -Caprolacton oder N-geschütztem D,L-Serin-lacton, die gegebenenfalls mit einem Substituenten aus der Gruppe A substituiert sein kann, darstellt;

$\text{R}^{\text{III}}$  und  $\text{R}^{\text{IV}}$  unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind und aus der Gruppe, bestehend aus H, OH,  $\text{NH}_2$ , -OR, wobei R wie oben definiert ist, Halogen, Pseudohalogen, Benzyl, Allyl, Vinyl, unsubstituiertem oder substituiertem Aryl, wie Phenyl oder Naphthyl,  $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ -Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Amid,  $(\text{C}_1-\text{C}_6)$ -Dialkylamino, unsubstituiertem oder substituiertem  $(\text{C}_3-\text{C}_8)$ -Cycloalkyl mit gegebenenfalls zumindest einem Heteroatom, unsubstituiertem oder substituiertem fünf-, sechs- oder siebengliedrigem Aromaten oder Heteroaromaten mit zumindest einem Heteroatom, wobei das Heteroatom O, S oder N ist, ausgewählt sind und die Substituenten aus der Gruppe A entnommen sind;

wobei  $0 \leq x+y \leq 60$  und  $2 \leq l+m \leq 60$  und  $z = 1$  bis  $25$  ist.

2. Bioabbaubare quervernetzte Polyesterurethane, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie aus den linearen Polyesterurethanen mit Einheiten der Formel (I) dadurch hervorgehen, daß sie durch Diisocyanat-Brücken quervernetzt sind und Fragmente der allgemeinen Formel (II) enthalten:



10 wobei R, R<sup>I</sup>, R<sup>II</sup>, R<sup>III</sup>, R<sup>IV</sup> und x, y, z, l und m wie in Anspruch 1 definiert sind.

3. Bioabbaubare Polyesterurethane nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Vernetzungsgrad die Eigenschaften des Polyesterurethans, insbesondere dessen Bioabbaubarkeitsrate, bestimmt.

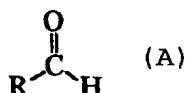
4. Bioabbaubare Polyesterurethane nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß bevorzugt  $0 \leq x+y \leq 30$ ,  $2 \leq l+m \leq 30$  und  $z = 6$  bis 10 ist.

5. Bioabbaubare Polyesterurethane nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polyesterurethane durchsichtig und flexibel verformbar sind.

6. Bioabbaubare Polyesterurethane nach einem der vorangehenden Ansprüche 1, 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die linearen Polyesterurethane thermoplastische Eigenschaften besitzen.

7. Verfahren zur Herstellung bioabbaubarer Polyesterurethane nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **gekennzeichnet durch** die folgenden Schritte:

- (i) Umsetzung eines Bromessigsäurealkylesters mit einem Aldehyd der allgemeinen Formel (A):



worin R eine unsubstituierte oder substituierte, gesättigte oder ungesättigte (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Kohlenwasserstoffgruppe, bevorzugt Methyl, Ethyl oder Propyl ist, und

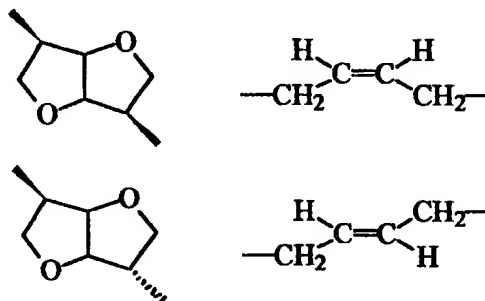
die Substituenten aus der Gruppe A, bestehend aus OH, NH<sub>2</sub>, Halogen, Pseudohalogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkoxy, Allyl, Vinyl, Benzyl, unsubstituiertem oder substituiertem Aryl, wie Phenyl oder Naphthyl, Alkenyl, Alkinyl, Amid, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Dialkylamino, unsubstituiertem oder substituiertem (C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>)-Cycloalkyl ausgewählt sind, und die Aryl- oder Cycloalkyl-Substituenten OH, NH<sub>2</sub>, Halogen, Pseudohalogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkoxy, Amid, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Dialkylamino, Alkenyl, Alkinyl, Allyl und/oder Vinyl sind;

mit einem Zink/Kupfer-Katalysator in einem wasserfreien organischen Lösungsmittel;

- (ii) Umsetzung des entstandenen 3-Hydroxycarbonsäure-Derivats mit einem Diol oder geschützten Polyol der allgemeinen Formel (B):

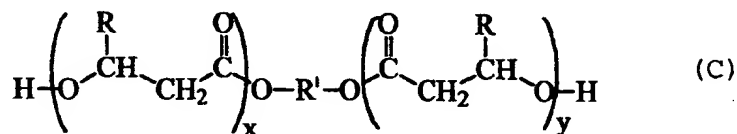


worin  $\text{R}^{\text{I}}$  ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:



mit  $a = 2$  bis  $12$  und  $b = 1$  bis  $3000$ ;  
wobei  $\text{R}^{\text{III}}$  und  $\text{R}^{\text{IV}}$  wie oben definiert sind;

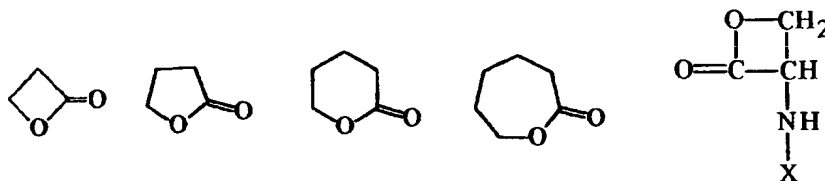
bei etwa  $80 - 130^\circ\text{C}$ , etwa  $8 - 15$  Stunden in Gegenwart eines Zinnkomplex-Katalysators unter Schutzgas zu einem Oligodiol der allgemeinen Formel (C):



wobei  $\text{R}$  und  $\text{R}^{\text{I}}$  wie oben definiert sind;

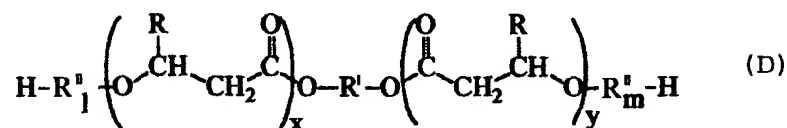
und  $0 < x+y \leq 60$  ist; und für  $x+y = 0$  das Oligodi-  
 ol der allgemeinen Formel (C) das Ausgangspro-  
 dukt darstellt;

- (iii) Umsetzung des Oligodiols der allgemeinen Formel  
 (C) mit einer Verbindung, ausgewählt aus der Grup-  
 pe, bestehend aus:



wobei X eine beliebige geeignete Schutzgruppe dar-  
 stellt und die Verbindung gegebenenfalls mit Sub-  
 stituenten aus der oben definierten Gruppe A sub-  
 stituiert sein kann,

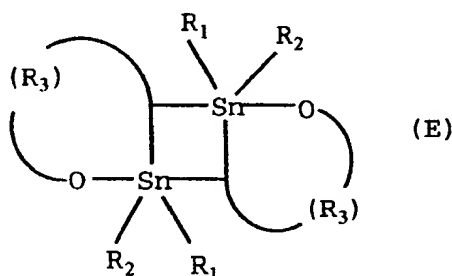
gegebenenfalls in Gegenwart eines Zinnkomplex-  
 Katalysators bei etwa 80-130°C für etwa 4-6 Stun-  
 den unter Schutzgas zu einem Makrodiol der allge-  
 meinen Formel (D):



wobei R, R' und R'' wie in Anspruch 1 definiert sind  
 und  $0 \leq x+y \leq 60$  und  $2 \leq l+m \leq 60$  ist;  
 und

- (iv) Umsetzung des Makrodiols der allgemeinen Formel  
 (D) mit zumindest einer Verbindung, die mindestens  
 zwei freie Isocyanatgruppen enthält, bei etwa 110-  
 140°C für etwa 6-15 Stunden unter Schutzgas zu ei-  
 nem Polyesterurethan.

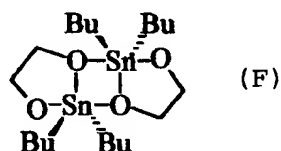
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß  
im Schritt (iv) äquimolare Mengen von einer oder mehreren  
Verbindungen mit je mindestens zwei freien Isocyanatgruppen  
eingesetzt werden, und somit ein lineares Polyesterurethan  
gebildet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß  
in Schritt (iv) ein Überschuß an einer oder mehreren  
Verbindungen mit je mindestens zwei freien Isocyanatgruppen  
eingesetzt werden, und somit ein quervernetztes Polyesterurethan  
gebildet wird.
10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, daß der Zinnkatalysator-Komplex  
der Schritte (ii) und (iii) ausgewählt ist aus Dibutylzinn-  
dioxid, Dibutylzindilaurat oder einer Verbindung mit  
der nachfolgenden chemischen Formel (E):



worin

$R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander gleich oder verschieden und ausgewählt sind aus  $-(CH_2)_k-$ , unsubstituiertem oder substituiertem Aryl, wobei die Substituenten aus der in Anspruch 1 und 7 definierten Gruppe A entnommen sind und  $k = 1$  bis 6 ist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß  
der Zinnkatalysator-Komplex der Schritte (ii) und (iii)  
das Dimer von 2,2-Di-n-butyl-1,3,2-dioxastannolan mit  
der nachfolgenden chemischen Formel (F) ist:



12. Verwendung der bioabbaubaren linearen oder quervernetz-
- 5       ten Polyesterurethane nach einem der Ansprüche 1 bis 6  
als Beschichtungsmaterial, Folie, Film, Laminat, Form-  
körper, Behälter, Verpackungsmaterial, Coating-Materi-  
al, Medikamentdarreichungsform und dergleichen.
- 10    13. Verwendung nach Anspruch 12 als Beschichtungsmaterial  
für Papier, Stärke und dergleichen.
14. Verwendung nach Anspruch 12 als Verpackungsmaterial für  
Lebensmittel aller Art.
- 15    15. Verwendung nach Anspruch 12 in Form von Taschen, Tüten,  
Hüllen und dergleichen.
16. Verwendung nach Anspruch 12 für medizinische Implantate  
20       oder in der Galenik in Form von Tabletten, Kapseln,  
Zäpfchen und dergleichen.
17. Verwendung der bioabbaubaren quervernetzten Polyester-  
urethane nach einem der Ansprüche 2 oder 3 bis 6 als  
25       Klebstoff, Klebeband und dergleichen.
18. Polymer-Blends, enthaltend die bioabbaubaren linearen  
und/oder quervernetzten Polyesterurethane nach einem  
der Ansprüche 1 bis 6.
- 30    19. Polymer-Blends nach Anspruch 18, worin zumindest ein  
weiteres biologisch abbaubares Polymer enthalten ist.

20. Polymer-Blends nach Anspruch 19, worin die biologisch abbaubaren Polymere ein oder mehrere bakteriell erzeugte Poly-3-hydroxyalkanoate sind.

5 21. Polymer-Blends nach einem der Ansprüche 18 bis 20, worin die Polymer-Blends als Verbundstoffe, bevorzugt in Mischungen mit Stärke-, Cellulosepulver und/oder weiteren biologisch abbaubaren Compoundmaterialien vorliegen.

10 22. Verwendung der Polymer-Blends nach einem der Ansprüche 18 bis 21 als Beschichtungsmaterialien für Papier, Stärke und dergleichen, als Folien, Filme, Lamine, Formkörper, Behälter, Verpackungsmaterialien, insbesondere für Lebensmittel aller Art, Taschen, Tüten, Hüllen  
15 und dergleichen, Coating-Materialien, in der Galenik in Form von Medikamentdarreichungsformen, wie Tabletten, Kapseln, Zäpfchen und dergleichen, als medizinische Implantate sowie als Klebstoffe, Klebebänder oder dergleichen.  
20



1/8

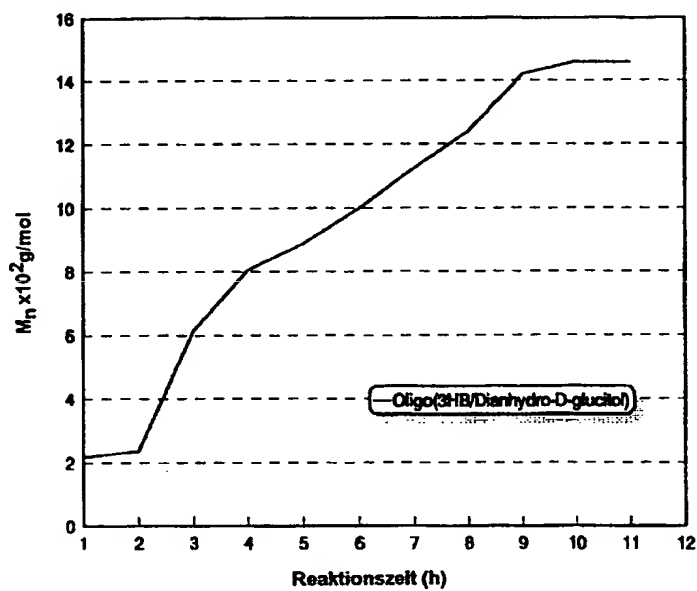


Fig. 1

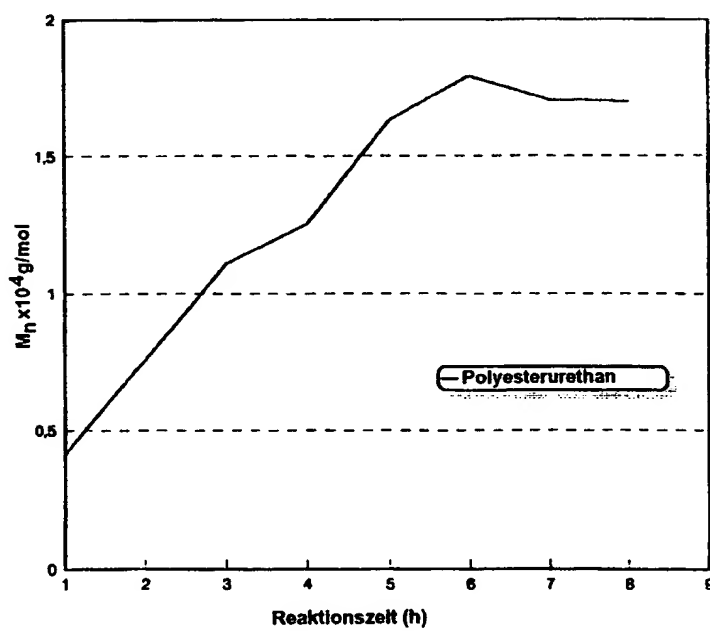


Fig. 2

2/8

Fig. 3A

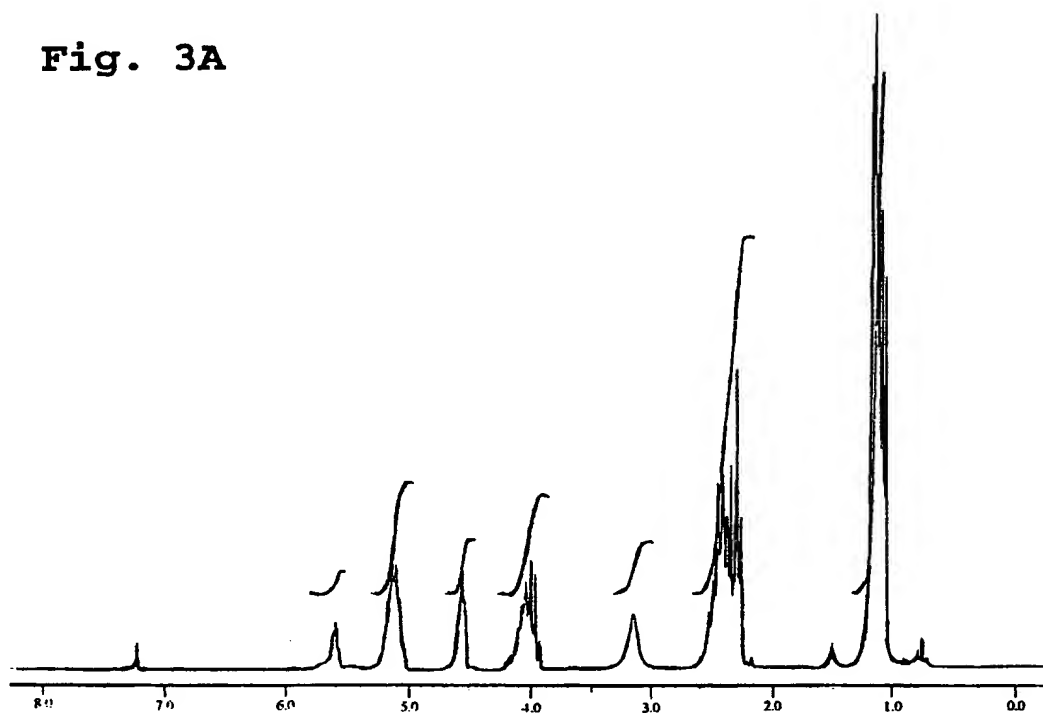
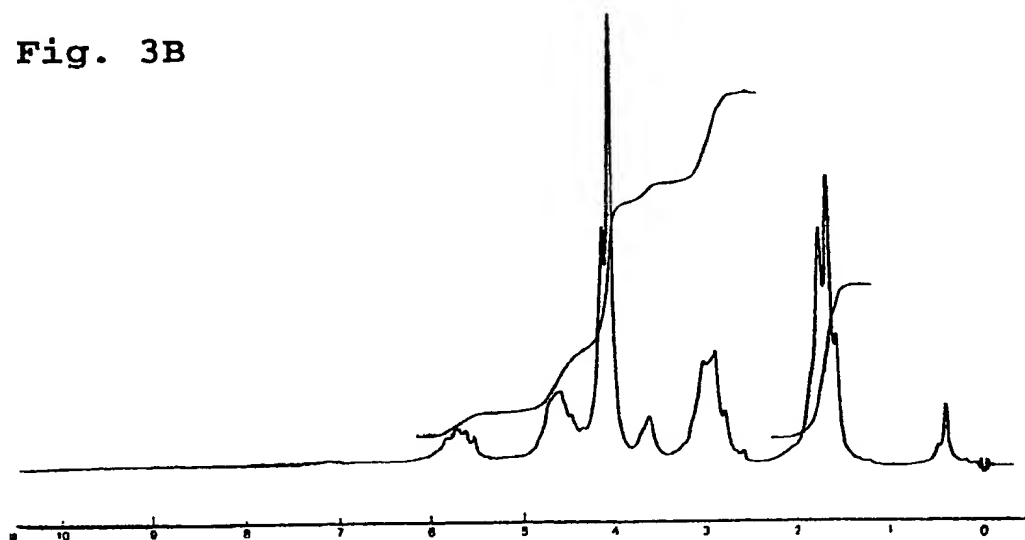


Fig. 3B



3/8

Fig. 3C

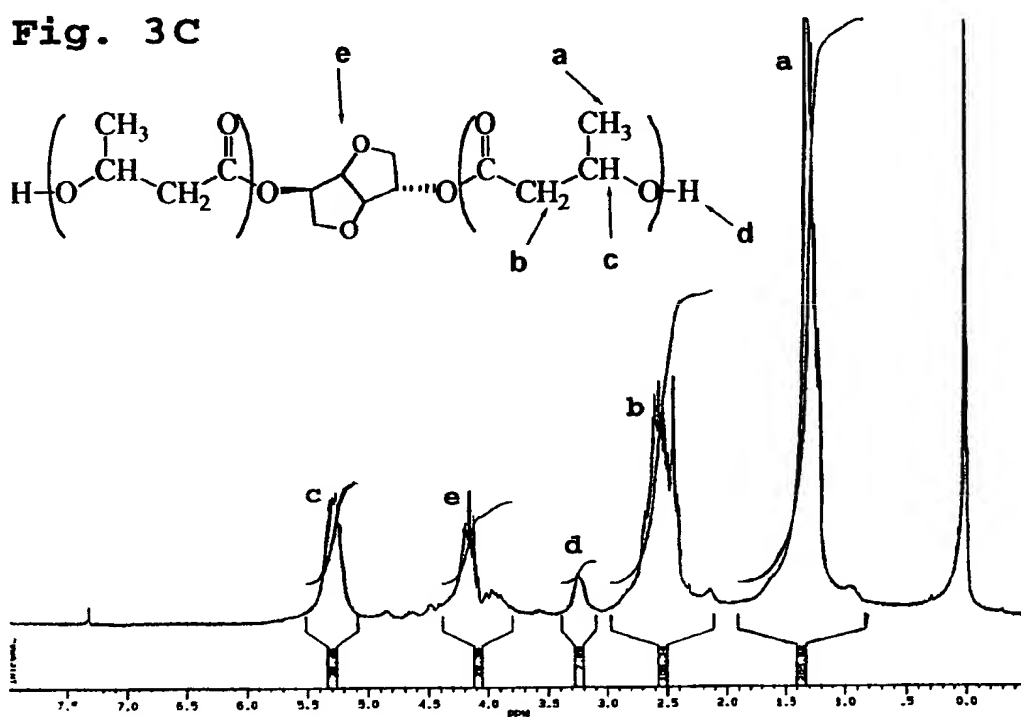
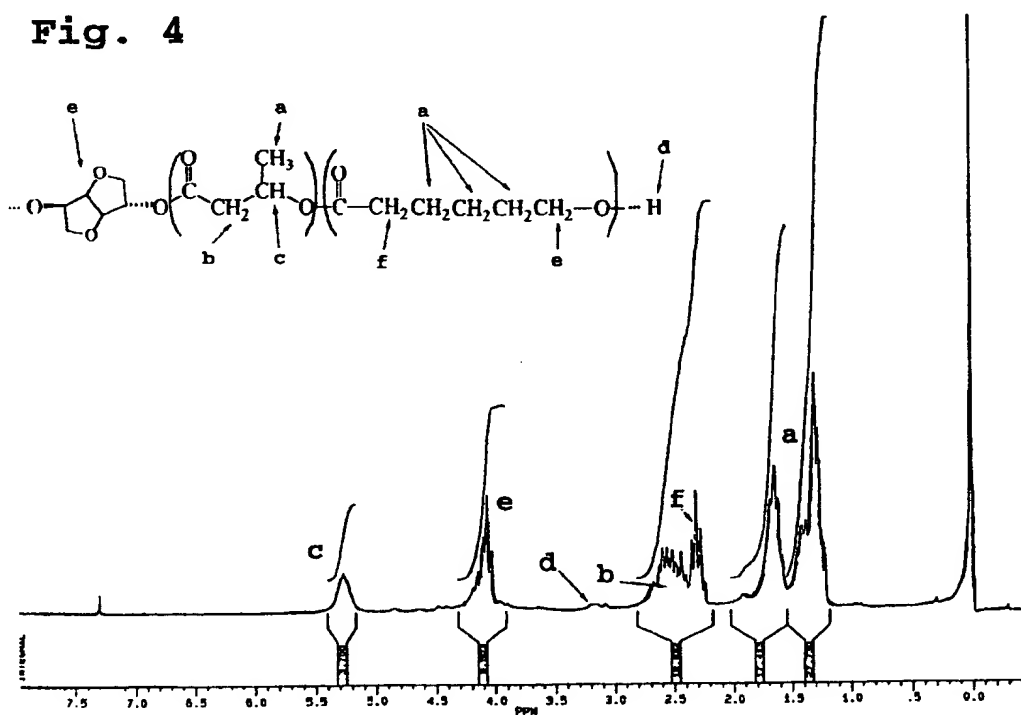


Fig. 4



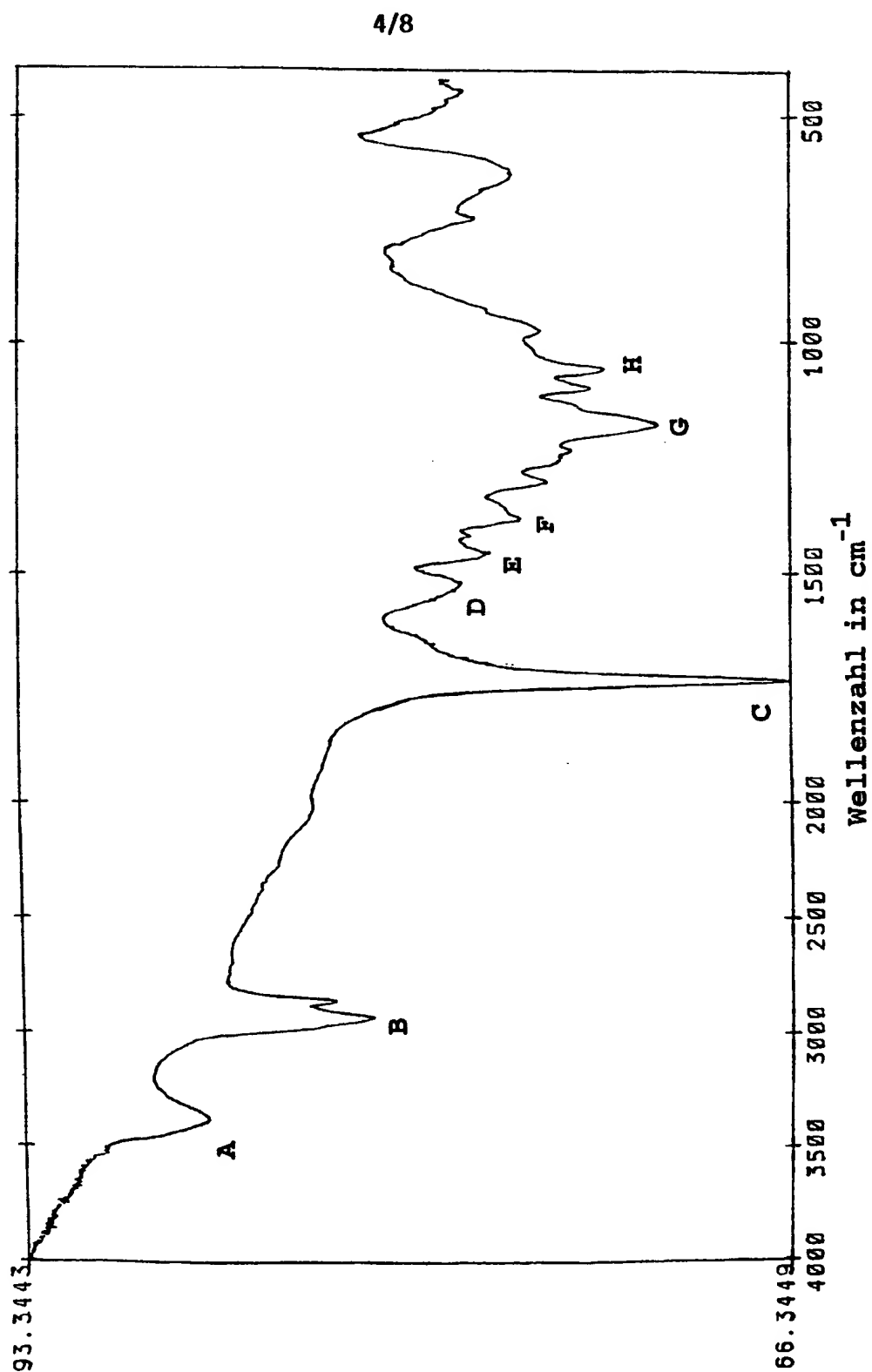


Fig. 5

5/8

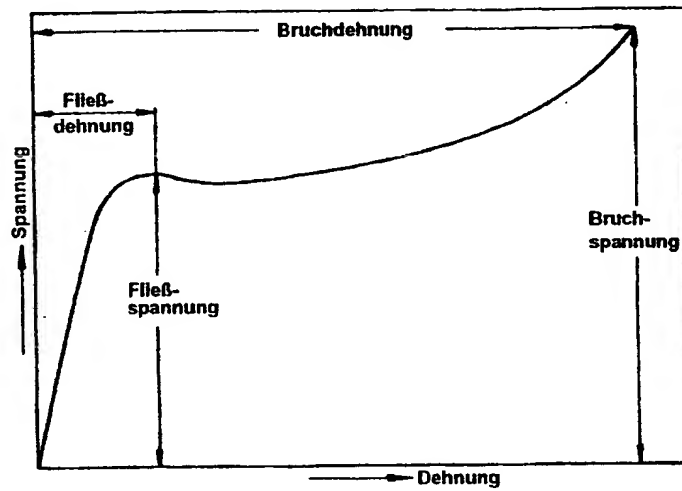


Fig. 6

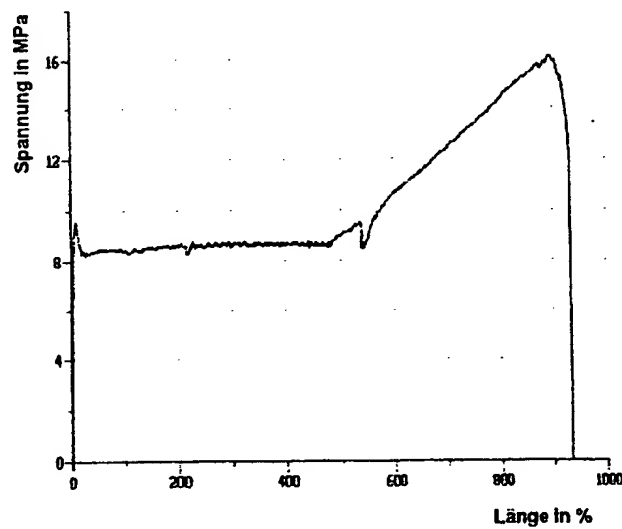


Fig. 7

6/8

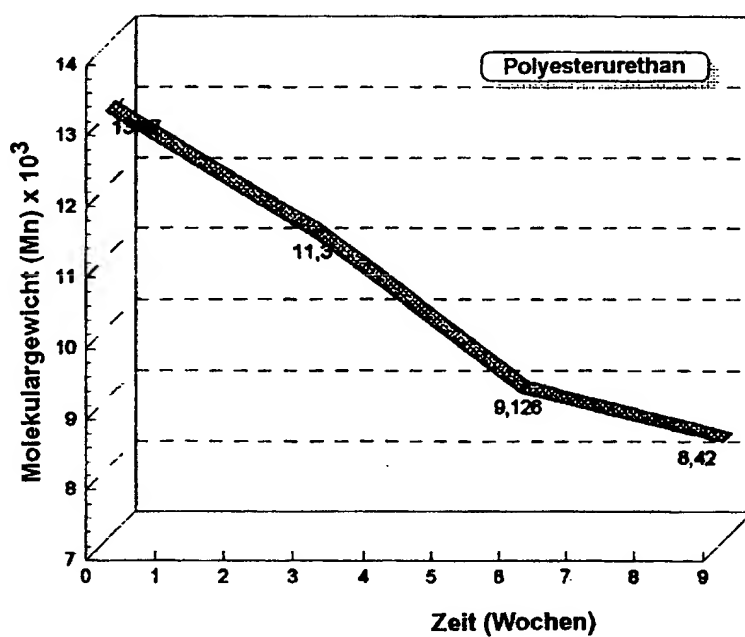


Fig. 8

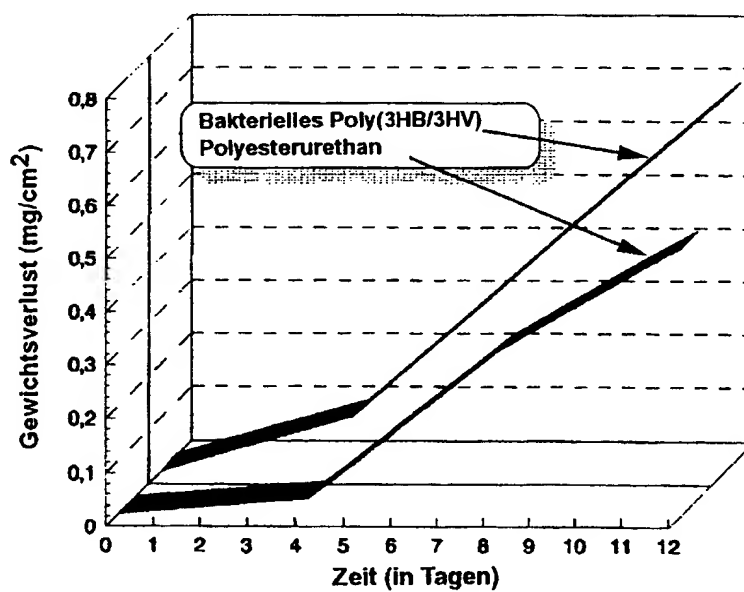


Fig. 9

7/8

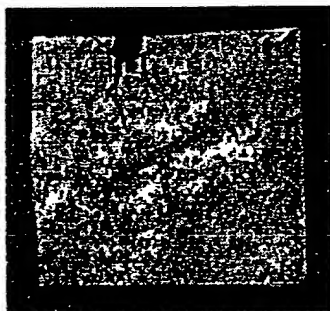


Fig. 10 A

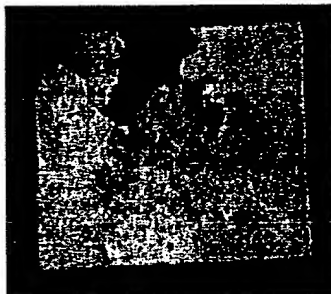


Fig. 10 B

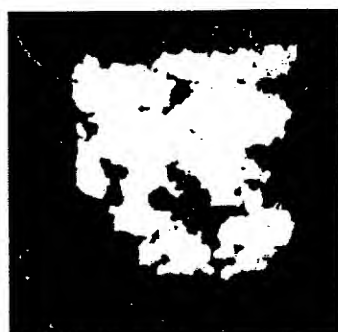


Fig. 10 C

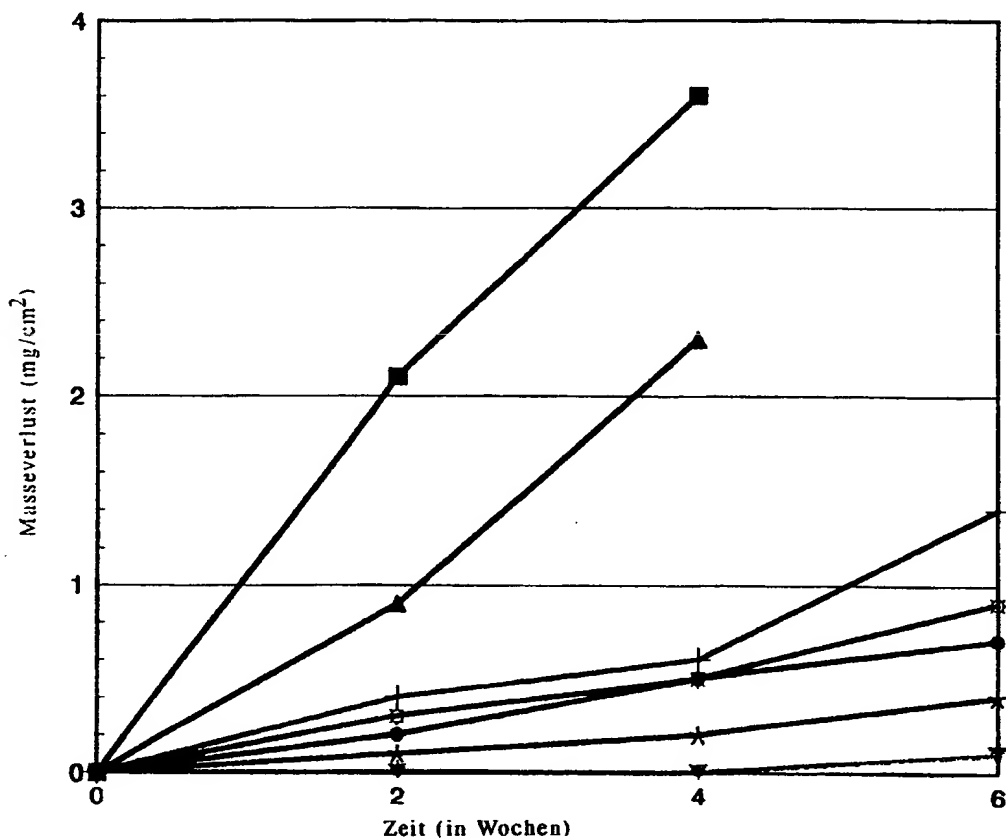


Fig. 10 D



Fig. 10 E

8/8



- ✱ lineares Polyesterurethan (3-Hydroxybutyrat/ε-Caprolacton/Dianhydro-D-glucit/Hexamethylendiisocyanat)
- ✱ quervernetztes Polyesterurethan (3-Hydroxybutyrat/ε-Caprolacton/Dianhydro-D-glucit/Hexamethylendiisocyanat)
- ◆ BioBag
- ★ Polyesterurethan-/Biopol®-Mischung (50/50)
- ✱ lineares Polyesterurethan (ε-Caprolacton/Dianhydro-D-glucit/Hexamethylendiisocyanat)
- ✱ PHO
- Biopol®

Fig. 11



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. onal Application No

PCT/DE 98/01539

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08G18/42 C08G63/06 C08G63/91 C08G63/85 C08G63/78

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 723 983 A (TAKASAGO INT. CORP.) 31 July 1996 see page 7, line 22 - line 26; claims 1-3,14	1,10-14, 18,19,22
A	WO 96 01863 A (ALKO GROUP LTD.) 25 January 1996  see claims 1,4,8,13,25,28,31,32,34	1,6, 12-16, 18,22
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9328 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 93-224357 XP002081175 & JP 05 148352 A (SHOWA HIGH POLYMER CO LTD), 15 June 1993 see abstract	1,12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 October 1998

Date of mailing of the international search report

26/10/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Angiolini, D

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 98/01539

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 723983	A	31-07-1996	JP 8198957 A	06-08-1996
			JP 9124779 A	13-05-1997
WO 9601863	A	25-01-1996	FI 943250 A	08-01-1996
			CA 2194460 A	25-01-1996
			EP 0772641 A	14-05-1997
			FI 952030 A	08-01-1996
			JP 10502680 T	10-03-1998

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 98/01539

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08G18/42 C08G63/06 C08G63/91 C08G63/85 C08G63/78

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 723 983 A (TAKASAGO INT. CORP.) 31. Juli 1996 siehe Seite 7, Zeile 22 - Zeile 26; Ansprüche 1-3,14 ---	1,10-14, 18,19,22
A	WO 96 01863 A (ALKO GROUP LTD.) 25. Januar 1996  siehe Ansprüche 1,4,8,13,25,28,31,32,34 ---	1,6, 12-16, 18,22
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9328 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 93-224357 XP002081175 & JP 05 148352 A (SHOWA HIGH POLYMER CO LTD), 15. Juni 1993 siehe Zusammenfassung -----	1,12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Oktober 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/10/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Angiolini, D

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 98/01539

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 723983	A	31-07-1996	JP	8198957 A	06-08-1996
			JP	9124779 A	13-05-1997
WO 9601863	A	25-01-1996	FI	943250 A	08-01-1996
			CA	2194460 A	25-01-1996
			EP	0772641 A	14-05-1997
			FI	952030 A	08-01-1996
			JP	10502680 T	10-03-1998